

## تأثیر فعال سازی مکانیکی نانوپودر هگزا فریت باریم بر بهبود قابلیت جذب یون کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی

آیدا محمدی<sup>۱</sup>، ابوالقاسم عطائی<sup>۱</sup>، سعید شیبانی<sup>\*۱</sup>

۱. دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این تحقیق نانوپودر هگزا فریت باریم تهیه شده با روش هم رسوبی به عنوان جاذب یون کروم شش ظرفیتی از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت و اثربخشی متغیرهای مختلف تولید نانوپودر و به ویژه آسیاکاری مکانیکی پودر، بر عملکرد این نانوجاذب مورد مطالعه قرار گرفت. از روش های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیفسنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی به منظور مشخصه یابی نمونه ها استفاده گردید. نتایج نشان دادند که فاز هگزا فریت باریم طی هم رسوبی از مخلوط آب-الکل و سپس کلسیناسیون در دمای نسبتا پایین <math>700^{\circ}\text{C}</math> در مدت یک ساعت با اندازه متوسط ذرات <math>90\text{ nm}</math> تشکیل شده است. همچنین آسیاکاری مکانیکی منجر به کاهش اندازه ذرات به حدود <math>60\text{ nm}</math> می شود. نتایج جذب نشان دادند که نمونه آسیاکاری شده ظرفیت جذب <math>13/25\text{ mg/g}</math> (درصد حذف حداکثری <math>99/5</math>) را در شرایط بهینه جذب و طی مدت زمان یک ساعت از خود نشان می دهد. در ضمن داده های فرایند جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم منطبق بود.</p>	<p><b>تاریخچه مقاله:</b> دریافت: ۳ آبان ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۲۷ بهمن ۹۴ پذیرش نهایی: ۱۱ اسفند ۹۴</p> <p><b>کلمات کلیدی:</b> هگزا فریت باریم آسیاکاری مکانیکی جذب کروم سینتیک</p>
<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>	<p>* عهده دار مکاتبات ssheibani@ut.ac.ir</p>

## ۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین چالش‌های دنیای امروز، آلودگی محیط‌زیست به فلزات سمی و خطرناک است. استخراج فلزات از معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین در صنایع باعث شده است که غلظت این فلزات در آب، پساب، هوا و خاک افزایش یابد. حذف فلزات سنگین از محیط آبی موضوع مهمی در بهداشت عمومی جامعه محسوب می‌شود که از دو جنبه اهمیت دارد [۱]: الف) جداسازی فلزات سنگین سمی از پساب‌های صنعتی، زهاب کشاورزی، معادن و خنثی کردن اثرات سمی آن‌ها ب) احیا و بازیابی فلزات که با کاهش تدریجی منابع معدنی اهمیت بیشتری دارد.

فلزات سنگین اصولاً به گروهی از عناصر فلزی اطلاق می‌شود که دارای وزن مخصوص بیشتر از  $6 \text{ g/cm}^3$  و وزن اتمی بیشتر از  $50 \text{ g}$  باشند. از جمله فلزات سنگین می‌توان به سرب، جیوه، کادمیم، کبالت، مس، نیکل و کروم اشاره نمود. فلزات سنگین از جمله کروم شش ظرفیتی که در رأس سمی‌ترین و خطرناک‌ترین آن‌ها قرار دارد در پساب بسیاری از صنایع از جمله صنایع تولیدکننده فلزات و آلیاژها، پرداخت کاری سطحی فلزات، آب‌کاری، تولید رنگ، دباغی، نساجی، تولید کاغذ و عکاسی یافت می‌شود. تاکنون جهت حذف فلزات سنگین از جمله یون کروم شش‌ظرفیتی از پساب صنایع، چندین روش مختلف اجرا شده است که از آن جمله می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی با آهک و سود، تبادل یونی، اکسیداسیون و احیاء شیمیایی، الکترودیالیز، فیلتراسیون، انعقاد و لخته‌سازی الکتریکی، سل‌های الکتروشیمیایی، استخراج حلالی و فرآیندهای غشایی (مانند اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون) اشاره نمود. روش‌های فیزیکی و شیمیایی ذکر شده در فوق، معایبی از جمله قیمت بالای تجهیزات تصفیه، مصرف بالای معرف‌ها، بازیابی ناقص فلزات تصفیه شده برای استفاده مجدد و تولید محصولات جنبی به ویژه در روش رسوب‌دهی شیمیایی را دارا هستند [۲-۳].

در سال‌های اخیر استفاده از فرایند جذب با استفاده از نانوذرات مغناطیسی به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نانوجاذب‌های مغناطیسی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله داشتن مساحت سطح ویژه بالا، خاصیت مغناطیسی مناسب، سینتیک جذب مطلوب و راندمان حذف بالا، قابلیت بالایی برای جذب یون‌های سنگین فلزی از خود نشان داده‌اند. همچنین پس از اتمام فرایند جذب با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، نانو

جاذب مغناطیسی به راحتی از محلول جدا گشته و مجدداً می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۴]. از جمله پودرهای مغناطیسی که قابلیت استفاده به عنوان جاذب را دارند می‌توان به فریت‌های سخت و نرم اشاره کرد. از جمله بررسی‌های مختلف روی نانوجاذب‌های مغناطیسی نرم، می‌توان به حذف یون کروم شش ظرفیتی از پساب آب‌کاری شبیه‌سازی شده توسط نانو ذرات مگنتیت اشاره کرد [۵]. در این پژوهش نانوذرات مگنتیت تولید شده به وسیله روش سل-ژل با اندازه ذرات در محدوده  $300-400 \text{ nm}$  تهیه شد که دارای مغناطش اشباع  $36/5 \text{ emu/g}$  است. تحت شرایط جذب مؤثر ۸۲ درصد از یون کروم شش ظرفیتی توسط مگنتیت حذف گردید. در پژوهشی دیگر بخشایش و همکارانش [۶]، نانوذرات فریت نیکل و کبالت با ابعاد زیر  $100$  نانومتر به روش هیدروترمال سنتز شد و برای حذف یون سنگین سرب استفاده گردید. مشخص شد که فریت‌های نیکل و کبالت قابلیت حذف یون سنگین سرب به ترتیب برابر با ۲۱ و ۱۰ درصد را دارند. در بررسی دیگر [۷]، نانوذرات فریت منگنز به روش سل-ژل سنتز شد و به عنوان جاذب پساب رنگ‌های آلی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب بر روی سطح فریت منگنز تهیه شده، به شدت تحت تأثیر مورفولوژی قرار دارد، به طوری که جذب بر روی فریت منگنز متخلخل بهینه تا  $96/85$  درصد می‌رسد.

از طرف دیگر فریت‌های مغناطیسی سخت مانند هگرافریت باریم ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) خواص مغناطیسی ویژه‌ای در مقایسه با فریت‌های نرم دارد. از جمله خواص مغناطیسی این ترکیب می‌توان به دمای کوری نسبتاً بالا، نیروی وادارندگی بزرگ و میدان انیزوتروپی بالا اشاره کرد [۴]. لذا پایداری شیمیایی عالی این ترکیب سرامیکی همراه با خواص مغناطیسی مطلوب، امکان استفاده از آن را به عنوان جاذب در محیط‌های آبی فراهم نموده است. علی‌رغم این موضوع، در تحقیقات قبلی انجام شده، بیشتر روی سنتز این ماده به روش‌های شیمیایی مختلف مانند سل - ژل [۸]، هیدروترمال [۹] و هم‌رسوبی [۴] پرداخته شده است. در این میان روش هم‌رسوبی به دلیل یکنواختی ترکیب شیمیایی، واکنش‌پذیری زیاد پیش‌ساز حاصل از هم‌رسوبی، درجه خلوص بالا، ذرات ریز و تشکیل فریت در دماهای پایین مزایای قابل توجهی را نسبت به سایر روش‌های دیگر از خود نشان داده است [۴]. از طرفی استفاده از حلال‌های مخلوط مانند آب-الکل به عنوان روشی جدید در تولید و فرایند آماده‌سازی این دسته از

## تأثیر فعال‌سازی مکانیکی نانوپودر هگزا فیریت باریم بر بهبود قابلیت جذب یون کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی

پس از پایان عملیات هم‌رسوبی پودر حاصل از هم‌رسوبی با استفاده از آب مقطر و اتانول به منظور حذف ناخالصی NaCl شستشو داده شد. پیش‌ساز حاصل از عملیات هم‌رسوبی پس از خشک شدن، در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت کلسینه گردید. شرایط تهیه پودر هگزا فیریت باریم بر اساس کار قبلی [۱۴] تعیین شده است. سپس نمونه کلسینه شده در یک آسیای سیاره‌ای پراثری با مدل PM2400 به مدت ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی شد. سرعت چرخش  $300$  دور بر دقیقه و نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۲۰ انتخاب شدند. با توجه به آزمایش‌های اولیه (که از آوردن آن‌ها صرف‌نظر شده است) مشخص شد که تا ۵ ساعت آسیاکاری، اندازه کریستالیت‌ها و اندازه ذرات کاهش یافته اما از این زمان به بعد تقریباً به حد ثابتی می‌رسد. لذا ۵ ساعت برای مدت زمان آسیاکاری انتخاب شد.

ساختار فازی نمونه‌ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس<sup>۱</sup> مدل Philips PW 3040/60 با اشعه  $\text{Cu-K}\alpha$  مورد بررسی قرار گرفت. میانگین اندازه کریستالیت نمونه بدون آسیاکاری از روش شرر<sup>۲</sup> و میانگین اندازه کریستالیت نمونه آسیا شده نیز توسط نمودار ویلیامسون-هال<sup>۳</sup> به دست آمد [۱۵ و ۱۶]. لازم به ذکر است، با توجه به اینکه در رابطه شرر پهن‌شدگی پیک XRD تنها به اندازه کریستالیت‌ها مربوط است و سهم کرنش شبکه در محاسبات لحاظ نمی‌شود؛ لذا از این رابطه برای نمونه بدون آسیاکاری عاری از کرنش استفاده می‌گردد. اما در رابطه ویلیامسون - هال کرنش از سهم پهن‌شدگی پیک تفکیک می‌شود. لذا برای نمونه آسیاکاری شده دارای کرنش از این رابطه استفاده می‌شود تا خطای مربوط به محاسبه اندازه کریستالیت حداقل شود. میکروساختار نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی<sup>۴</sup> مدل Camscan MV2300 بررسی شد. ضمناً متوسط اندازه ذرات در تصاویر میکروسکوپی با استفاده از نرم‌افزار (MIP<sup>۵</sup>) تعیین شدند.

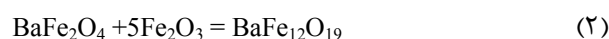
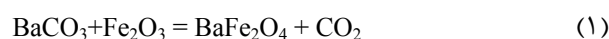
برای انجام فرآیند جذب یون کروم بر روی سطح ذرات هگزا فیریت باریم، پودر تولیدشده با محلول آبی حاوی یون سنگین کروم شش ظرفیتی تماس داده شدند. برای این منظور از همزن مکانیکی استفاده گردید. پس از پایان یافتن فرآیند جذب، نانوجاذب با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی  $0/5$  تسلا از محلول آبی جدا گردید. به منظور بررسی تغییرات

نانومواد محسوب می‌شود. در این راستا بهره‌گیری از حلال‌های آلی مانند الکل‌ها می‌تواند نقش مهمی در کنترل جوانه‌زنی و رشد مواد نانوکریستالی داشته باشد. در این میان اتانول به دلیل ارزان بودن و غیر سمی بودن کاربرد بیشتری یافته است [۴].

با این حال در بررسی‌های محدودی از ذرات مغناطیسی هگزا فیریت باریم برای حذف یون‌های سنگین [۱۲-۱۰] استفاده شده است. در تنها بررسی قبلی انجام شده [۱۲]، از ذرات هگزا فیریت باریم با ابعاد  $212-53 \mu\text{m}$  برای حذف یون کروم استفاده شده است که در شرایط بهینه تنها امکان رسیدن به درصد حذف ۳۲ درصد فراهم شده است. با این حال تاکنون عملکرد هگزا فیریت باریم با ابعاد نانومتری و به خصوص تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر روی آن در جذب یون کروم شش ظرفیتی از محلول آبی مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا در این پژوهش با مطالعه تأثیر آسیاکاری مکانیکی و پارامترهای مؤثر جذب بر روی خاصیت جذب سطحی و سینتیک جذب نانوذرات مغناطیسی هگزا فیریت باریم برای حذف یون فلزی کروم شش ظرفیتی، نانوجاذبی جدید و فعال در زمینه تصفیه پساب و حفظ محیط‌زیست توسعه یافته است.

## ۲- مواد و روش کار

مواد اولیه مصرفی در مرحله تهیه پودر هگزا فیریت باریم شامل دو آغازگر حاوی یون‌های آهن و باریم به ترتیب کلرید آهن و کلرید باریم است. همچنین از سدیم هیدروکسید به عنوان عامل رسوب‌دهنده در محلول هم‌رسوبی استفاده شد. اتانول به همراه آب مقطر به عنوان محیط هم‌رسوبی مورد استفاده قرار گرفت. از پودر پتاسیم دی‌کرومات جهت تهیه محلول آبی حاوی یون کروم شش ظرفیتی جهت انجام آزمایش‌های جذب استفاده شد. جهت تهیه پودر هگزا فیریت باریم به روش هم‌رسوبی به شرح ذیل عمل شد. ابتدا مقادیر  $g$   $53/2$  از نمک کلرید آهن و  $g$   $21$  از نمک کلرید باریم در حلال مخلوط آب - الکل با نسبت حجمی  $3:1$  حل شدند. نسبت مولی آهن به باریم برابر  $11$  و نسبت  $\text{OH}^-/\text{Cl}^-$  برابر  $2$  برای محلول هم‌رسوبی شده لحاظ شد. سپس با قیف دکانتور، مقدار  $g$   $2/38$  سدیم هیدروکسید قطره‌قطره به محلول فوق اضافه شد. شایان ذکر است مکانیزم تشکیل هگزا فیریت باریم در واکنش حالت جامد شامل دو مرحله زیر است [۱۳].



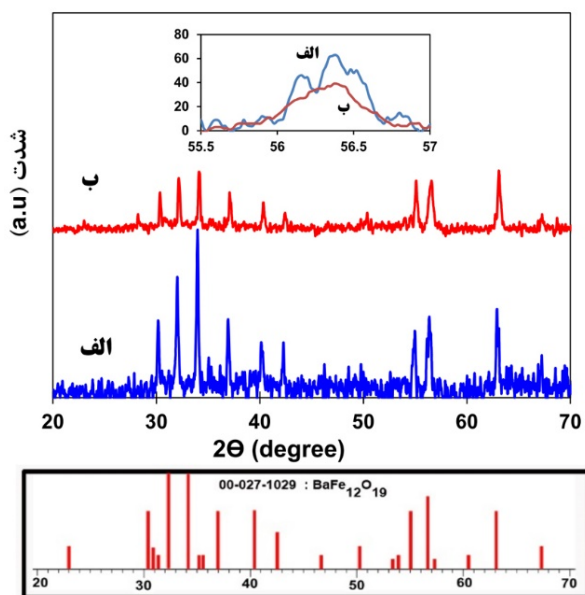
<sup>1</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>2</sup> Scherrer

<sup>3</sup> Williamson-Hall

<sup>4</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>5</sup> Multilateral Interoperability programme



شکل (۱) الگوهای XRD مربوط به پودر هگزافریت باریم (الف) تهیه شده به روش هم‌رسوبی و (ب) آسیاکاری مکانیکی شده به مدت ۵ ساعت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی پودر هگزافریت باریم

شکل ۱ الگوهای XRD پودر هگزافریت باریم تولیدشده در محیط هم‌رسوبی مخلوط آب - الکل و پس از ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوها با الگوی مرجع مربوط به فاز  $BaFe_{12}O_{19}$  (۱۰۲۹-۰۲۷-۰۰) که در زیر شکل آمده است، آنالیز XRD پودر هگزافریت باریم تولیدشده در محیط هم‌رسوبی، تشکیل تک فاز خالص هگزافریت باریم را در این نمونه تأیید می‌کند. ضمناً اندازه متوسط کریستالیت هگزافریت باریم تولیدشده در محیط هم‌رسوبی مخلوط آب - الکل (شکل ۱ - الف) برابر با ۳۹ nm محاسبه شد.

همان‌طور که در الگوی XRD نمونه آسیاکاری مکانیکی به مدت ۵ ساعت (شکل ۱ - ب) مشاهده می‌شود با اعمال آسیاکاری مکانیکی، پیکها تا حد جزئی پهن‌تر شده و از شدت آن‌ها کمی کاسته شده است. برای مشاهده بهتر این موضوع، مقایسه پیکها در بزرگنمایی بیشتر در بالای شکل ۱ نشان داده شده است. دلیل این امر را می‌توان به تغییر شکل پیوسته پودرها حین آسیاکاری ارتباط داد که باعث ایجاد عیوب ساختاری می‌شود [۱۹]. اندازه کریستالیت نمونه آسیاکاری شده با روش ویلیامسون - هال محاسبه و برابر با ۲۷ nm به دست آمد. لذا مشاهده می‌شود با انجام آسیاکاری مکانیکی متوسط اندازه کریستالیت‌ها کاهش می‌یابد. علت این موضوع با توجه به پهن‌تر شدن جزئی پیکها قابل تحلیل است.

غلظت یون کروم در محلول، از روش طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی<sup>۱</sup> مدل IPE-W-504-01 استفاده شد. درصد حذف یون کروم هم از رابطه ۳ به دست می‌آید [۱]:

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (3)$$

در این رابطه  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب بیانگر غلظت اولیه و نهایی کروم شش ظرفیتی در محلول آبی هستند. همچنین ظرفیت جذب نانو جاذب ( $q_e$ ) برحسب mg/g از رابطه ۴ قابل محاسبه است [۱]:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (4)$$

در این رابطه  $V$  نشان‌دهنده حجم محلول کروم شش ظرفیتی بر حسب میلی‌لیتر و  $m$  مقدار نانو جاذب مورد استفاده بر حسب گرم هستند. در مرحله اول تأثیر آسیاکاری مکانیکی بر میزان حذف یون کروم از محلول آبی بررسی شد. پس از انتخاب نمونه مناسب تر برای حذف یون کروم، با کنترل و اعمال پارامترهای مؤثر جذب اولیه از جمله pH، زمان جذب، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و مقدار نانو جاذب، فرآیند جذب یون کروم صورت گرفت تا شرایط بهینه برای جذب مشخص گردد. غلظت یون‌های فلزات سنگین در پساب صنعتی در محدوده ۵۰۰-۱۰۰ mg/l است [۲-۳]، لذا در این پژوهش غلظت یون کروم شش ظرفیتی در محدوده‌ای نزدیک به مقادیر پساب‌های صنعتی در نظر گرفته شده است.

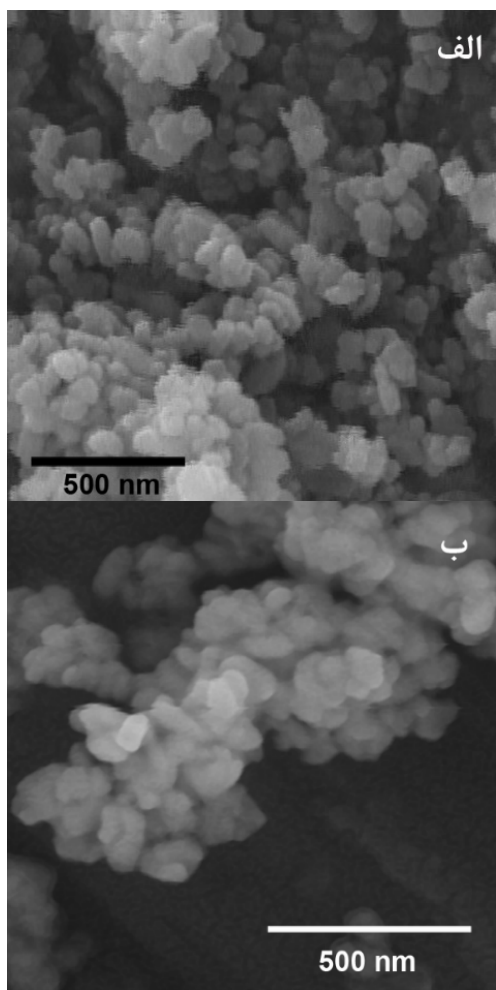
به منظور مطالعه سینتیک جذب، دو مدل سینتیکی شناخته‌شده در این راستا یعنی مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شدند. معادله سرعت شبه مرتبه اول به صورت معادله ۵ تعریف گردید [۱۷]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

در این رابطه  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان  $t$  بر حسب mg/g و  $k_1$  نشان‌دهنده ثابت سرعت جذب بر حسب  $\text{min}^{-1}$  است. مدل دیگر برای بررسی سرعت جذب مدل شبه مرتبه دوم است که قانون سرعت برای این سیستم طبق رابطه ۶ تعریف می‌شود [۱۸]. در این رابطه  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان  $t$  بر حسب mg/g و  $k_2$  نشان‌دهنده ثابت سرعت جذب بر حسب  $\text{g gm}^{-1} \text{min}^{-1}$  است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

<sup>1</sup> Inductively coupled plasma atomic emission mass spectrometry (ICP-AMS)



شکل (۲) تصاویر SEM مربوط به (الف) پودر هگزا‌فریت باریم تهیه شده به روش هم‌رسوبی و (ب) آسیابکاری مکانیکی شده به مدت ۵ ساعت.

جذب (pH، غلظت اولیه کروم در محلول، مقدار ماده جاذب) روی این نمونه بهینه‌سازی شود. شکل ۳- الف اثر متغیر pH را در محدوده ۳-۹ بر روی جذب یون کروم شش ظرفیتی با در نظر گرفتن مقدار  $0.5 \text{ g}$  از نانوپودر هگزا‌فریت باریم آسیابکاری شده به عنوان جاذب از محلول حاوی کروم شش ظرفیتی با غلظت اولیه  $480 \text{ mg/l}$  نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین ظرفیت جذب یون کروم در pH اسیدی ۳ و نیز pH قلیایی ۹ برابر  $9/2 \text{ mg/g}$  به دست آمده است. واضح است که فرایند جذب یون کروم بر روی سطح نمونه بهینه تحت تأثیر pH محلول است. زیرا pH نه‌تنها درجه یونیزاسیون ماده جذب‌شده را تغییر می‌دهد، بلکه بار سطحی ماده جاذب را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین جذب یون کروم شش ظرفیتی به نوع یون کروم شش ظرفیتی بستگی دارد و متناظر با آن، نوع یون کروم شش ظرفیتی به غلظت محلول حاوی یون کروم شش ظرفیتی و pH محلول بستگی دارد. با توجه به نتایج بررسی قبلی [۱۲]، یون‌های کروم شش ظرفیتی در pH

زیرا حین آسیابکاری مکانیکی بخشی از انرژی صرف ایجاد نابعی‌ها در ساختار شده و درنهایت افزایش مرز دانه‌ها و کاهش اندازه کریستالیت‌ها را به دنبال دارد [۱۹].

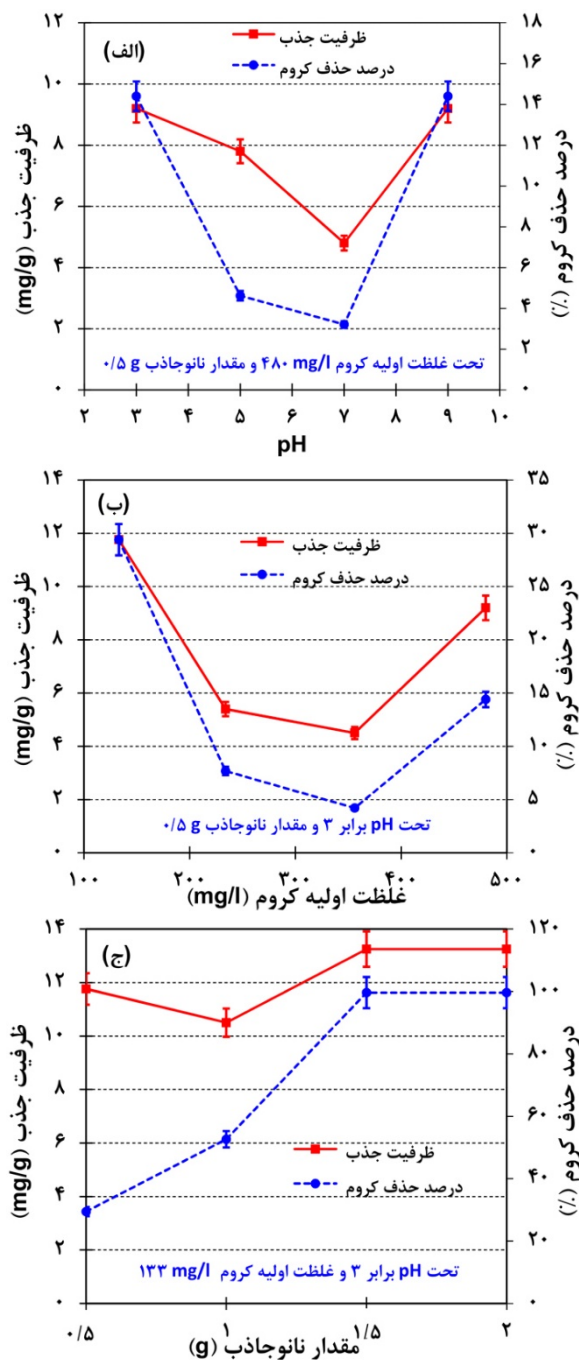
شکل ۲ تصاویر SEM پودر هگزا‌فریت باریم تهیه شده به روش هم‌رسوبی و آسیابکاری مکانیکی شده به مدت ۵ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲- الف ملاحظه می‌شود کلوخه‌هایی از ذرات نسبتاً کروی شکل هگزا‌فریت باریم تشکیل شده‌اند. متوسط اندازه این ذرات حدود  $90 \text{ nm}$  است.

در شکل ۲- ب دیده می‌شود با اعمال آسیابکاری مکانیکی اندازه ذرات کاهش یافته و کلوخه‌هایی از ذرات با اندازه متوسط حدود  $60 \text{ nm}$  تشکیل شده است. لذا انجام آسیابکاری مکانیکی سبب شده تا اندازه ذرات کاهش و به عبارتی سطح ویژه آن‌ها افزایش یابد. البته با توجه به اینکه ذرات هگزا‌فریت باریم ماهیت سرامیکی و ترد دارند لذا حین آسیابکاری مکانیکی پراثری شکست ذرات نسبت به جوش سرد فرآیندی غالب بوده و در کل اندازه متوسط ذرات کاهش می‌یابد.

### ۳-۲- ارزیابی فرآیند جذب یون کروم شش ظرفیتی

در مرحله اول هدف بررسی تأثیر آسیابکاری هگزا‌فریت باریم بر قابلیت حذف یون کروم شش ظرفیتی از محلول آبی و انتخاب نمونه بهتر است. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب یون کروم در شرایط pH برابر با ۷، مقدار ماده جاذب  $2 \text{ g}$ ، غلظت اولیه کروم  $480 \text{ mg/l}$  در دمای محیط و پس از ۸ ساعت نشان داد که درصد‌های حذف بر روی نمونه‌های بدون آسیابکاری و ۵ ساعت آسیابکاری شده به ترتیب حدود  $6/3 \text{ mg/g}$  (معادل درصد حذف ۱۰) و  $9/7 \text{ mg/g}$  (معادل درصد حذف ۱۸) است. علت را می‌توان این‌طور توضیح داد که فاکتور اندازه ذرات جاذب برای انجام فرآیند جذب دارای اهمیت است. بنابراین با توجه به نتایج XRD و SEM، این نمونه با داشتن کمترین اندازه ذرات حدود  $60 \text{ nm}$  و لذا دارا بودن مساحت سطح ویژه بالا و هم‌چنین تعداد بیشتر مکان‌های فعال سطحی بر روی سطح، قابلیت جذب بالایی از یون‌های کروم شش ظرفیتی را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. اندازه کریستالیت کمتر نمونه آسیابکاری شده هم تأیید دیگری بر وجود عیوب ساختاری بیشتر و لذا تأثیر مثبت روی قابلیت جذب است.

بنابراین برای افزایش درصد جذب به مقادیر قابل قبول در حداقل زمان ممکن (یک ساعت)، بایستی شرایط و متغیرهای



شکل (۳) ظرفیت جذب و درصد حذف یون کروم توسط نانوپودر هگزافریت باریم و آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت بر حسب (الف) pH، (ب) غلظت کروم اولیه و (ج) مقدار ماده جاذب.

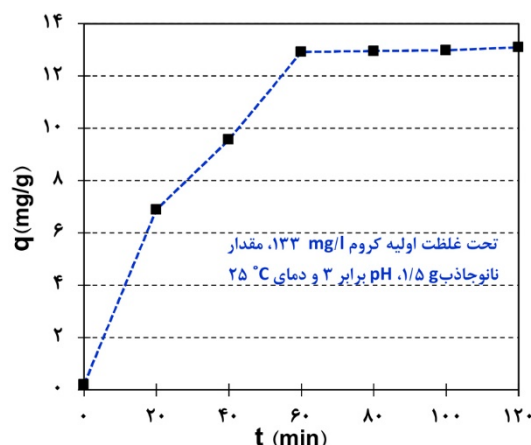
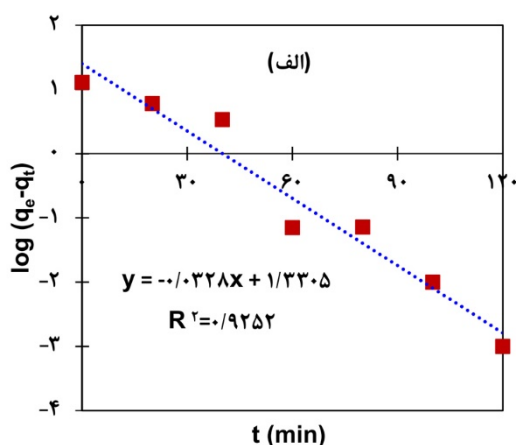
شکل ۳- ج اثر مقدار نانوجاذب را در حذف یون کروم شش ظرفیتی با در نظر گرفتن شرایط بهینه به دست آمده طی مراحل قبلی یعنی محلول کروم شش ظرفیتی با غلظت اولیه  $133 \text{ mg/l}$  و تحت pH برابر ۳ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مقدار نانوجاذب با درصد حذف یون کروم شش ظرفیتی رابطه مستقیم دارد. به طوری که با افزایش مقدار نانوجاذب از  $0.5$  به  $2$  گرم، ظرفیت جذب از  $11/76$  به  $13/25 \text{ mg/g}$  افزایش یافته است. واضح است که افزایش مقدار نانوجاذب،

محدوده ۳-۶، به صورت گونه‌های  $\text{HCrO}_4^-$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  موجود هستند، درحالی‌که گونه  $\text{CrO}_4^{2-}$  به عنوان گونه اصلی در pHهای بالای ۶ در نظر گرفته شده است. از آنجایی که pH نقطه بار صفر ذرات هگزافریت باریم برابر با  $5 \pm 0.5$  گزارش شده است [۲۰]، نانوجاذب هگزافریت باریم در pH کمتر از  $5 \pm 0.5$  دارای بار الکتریکی مثبت است. بنابراین از طریق جاذبه الکترواستاتیکی، یون‌های کروم شش ظرفیتی با بار منفی بر روی سطح مثبت نانوجاذب جذب شده و فرآیند جذب در pH حدود ۳-۶ اتفاق می‌افتد. اما هنگامی که pH محلول به بالای ۶ افزایش پیدا می‌کند، با منفی شدن بار سطحی نانوجاذب، یک نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین گونه‌های منفی یون کروم و سطح منفی نانوجاذب رخ می‌دهد که این امر سبب رها شدن یون‌های کروم شش ظرفیتی از سطح نانوجاذب می‌گردد که در نهایت فرآیند جذب اتفاق نمی‌افتد. با این حال علت جذب بالا در pH قلیایی برابر ۹ می‌تواند به تشکیل ترکیباتی از یون کروم شش ظرفیتی مربوط باشد. با توجه به دی‌گرام پوربه کروم [۲۱]، که احتمال تشکیل ترکیباتی مانند  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  در pHهای بالای ۶ وجود دارد، احتمال بیان‌شده قابل تأیید است. از طرف دیگر جذب در pH برابر ۹ به سبب تشکیل ترکیب می‌تواند راندمان بازیابی نانوجاذب و امکان استفاده مجدد آن را کاهش دهد. بنابراین علی‌رغم اینکه درصد جذب در pH برابر ۳ و ۹ به یک میزان بوده است، اما با توجه به مطالب بیان‌شده pH اسیدی ۳ به عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌شود. نانوجاذب بهینه تحت pH اسیدی ۳ دارای ظرفیت جذب  $9/2 \text{ mg/g}$  است که معادل درصد حذف برابر  $14/4$  است. بنابراین سایر آزمایش‌های جذب باقی‌مانده تحت pH برابر ۳ انجام شده تا سایر پارامترهای بهینه جذب مشخص گردند.

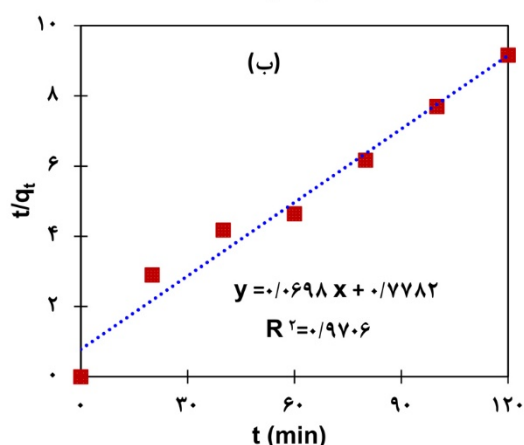
شکل ۳- ب اثر غلظت اولیه یون کروم بر روی فرآیند جذب توسط  $0.5 \text{ g}$  از نانوپودر هگزافریت باریم آسیاکاری شده و در pH اسیدی بهینه ۳ را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت کروم از  $133$  به  $480 \text{ mg/l}$ ، ظرفیت جذب ضمن عبور از یک نقطه حداقلی، از  $11/76$  به  $9/2 \text{ mg/g}$  کاهش یافته است. این رفتار کلی تغییرات با این حقیقت سازگار است که فرآیند جذب یک واکنش سطحی با تعداد مکان‌های محدود فعال بر روی سطح نانوجاذب است که قادر به جذب تعداد محدودی از یون کروم شش ظرفیتی است [۱۲ و ۵]. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، غلظت اولیه بهینه برابر با  $133 \text{ mg/l}$  است که تحت آن ظرفیت جذب به  $9/2 \text{ mg/g}$  معادل با درصد حذف  $29/4$  درصد از یون کروم می‌رسد.



## تأثیر فعال‌سازی مکانیکی نانوپودر هگزا فیریت باریم بر بهبود قابلیت جذب یون کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی



شکل (۴) اثر زمان تماس (t) بر میزان جذب یون کروم شش ظرفیتی (q) توسط نانوپودر هگزا فیریت باریم آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت تحت شرایط جذب بهینه.



شکل (۵) نمودار خطی مدل‌های سینتیکی الف) شبه مرتبه اول و ب) شبه مرتبه دوم برای جذب یون کروم.

تعداد مکان‌های فعال سطح در دسترس برای جذب را افزایش می‌دهد و چون درصد حذف برای مقادیر ۱/۵ g و ۲ یکسان بوده است، حداقل مقدار نانوجاذب بهینه برای حذف یون کروم شش ظرفیتی با ۱/۵ g در نظر گرفته شده است. بنابراین مشخص گردید که حذف یون کروم شش ظرفیتی توسط نانوجاذب مغناطیسی هگزا فیریت باریم با آسیاکاری مکانیکی و شرایط جذب بهینه امکان‌پذیر است. نمونه‌ای که تحت محیط هم‌رسوبی مخلوط آب-الکل ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی شده است تحت شرایط جذب بهینه یعنی pH=۳، غلظت اولیه یون کروم شش ظرفیتی ۱.۳۳ mg/l، مقدار نانوجاذب ۱/۵ g و مدت زمان تماس یک ساعت، ظرفیت جذبی معادل ۱۳/۲۵ mg/g دارد. این ظرفیت معادل درصد حذف ۹۹/۵ است. مقایسه این نتیجه با تنها بررسی قبلی [۱۲]، که برای ذرات میکرونی هگزا فیریت باریم به درصد حذف ۳۲ درصد رسیده است، می‌توان دریافت که سنتز نانو ذرات و فعال‌سازی مکانیکی تأثیر قابل توجهی در بهبود عملکرد این ترکیب به عنوان جاذب یون کروم از محلول‌های آبی دارد.

### ۳-۳- تحلیل سینتیکی فرآیند جذب

واکنش‌های جذب و واجذب در بسیاری از سیستم‌های همگن، شناخته شده‌اند. این واکنش‌ها وابسته به زمان هستند بنابراین برای طراحی و بررسی عملکرد جاذب، شناخت سینتیک واکنش‌های جذب و واجذب و توضیح چگونگی انتقال ماده جذب‌شده بر روی سطح ماده جاذب از اهمیت بالایی برخوردار است. با شناخت مکانیزم‌های جذب و واجذب می‌توان به مشکلات عملی در طول انجام فرآیند از جمله مشکلات کاتالیزوری، خوردگی و حذف ترکیبات آلوده از محلول پی برد.

برای بررسی سرعت حذف یون کروم شش ظرفیتی با نانوذرات مغناطیسی هگزا فیریت باریم آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت تحلیل سینتیکی فرآیند جذب انجام شد. در شکل ۴، میزان جذب یون کروم شش ظرفیتی بر روی سطح نانوذرات هگزا فیریت باریم به عنوان تابعی از زمان تماس در غلظت اولیه حدود ۱.۳۳ gm/l، مقدار نانوجاذب ۱/۵ g، Hp برابر ۳ و دمای ۲۵ °C نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سینتیک جذب در زمان‌های اولیه سریع بوده و با گذشت مدت زمان حدود ۶۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد که در این حالت ظرفیت جذب متوسط نمونه بهینه حدود ۱۳ mg/g به دست آمد. سرعت جذب اولیه زیاد به مساحت سطح ویژه بالا و تعداد زیاد مکان‌های فعال سطحی مربوط می‌شود.

نمودار خطی دو مدل سینتیکی مورد نظر در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با مقایسه ضریب خطی ( $R^2$ )، می‌توان نتیجه گرفت که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم انطباق بهتری با سینتیک جذب نسبت به مدل شبه مرتبه اول دارد و لذا توصیف بهتری از فرآیند خواهد داشت. از طرفی مقدار ظرفیت جذب تعادلی محاسبه‌شده از

ferrites nanoparticles: synthesis, study of magnetic properties and their use as magnetic adsorbent for removing lead (II) ion", *J. Iran. Chem. Soc.*, 11, 769-780.

- [7] X.Y. Hou, J. Feng, X.H. Liu, M.L. Zhang (2011) "Comparable studies of adsorption and magnetic properties of ferrite  $MnFe_2O_4$  nanoparticles, porous bulks and nanowires", *Chem. Res.*, 27, 543-546.
- [8] M. Mozaffari, M. Taheri, J. Amighian (2009) "Preparation of barium hexaferrite nanopowders by the sol-gel method, using goethite", *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, 1285-1289.
- [9] M. Drogenik, M. Kristl (2007) "Hydrothermal synthesis of Ba-hexaferrite nanoparticles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 9, 2057-2061.
- [10] H.A. Patel, J. Byun, C.T. Yavuz (2012) "Arsenic removal by magnetic nanocrystalline barium hexaferrite" *J. Nanopart. Res.*, 14, 881-887.
- [11] J. Byun, H.A. Patel, C.T. Yavuz (2014) "Magnetic  $BaFe_{12}O_{19}$  nanofiber filter for effective separation of  $Fe_3O_4$  nanoparticles and arsenic removal" *J. Nanopart. Res.*, 16, 2787-2799.
- [12] A. Kara, E. Demirbel, H. Sozeri, I. Kucuk, H. Ovalioglu (2014) "Synthesis and characterization of barium ferrite containing magnetic affinity microbeads and isotherm analysis of Cr(VI) ions adsorption from aqueous solutions" *J. Bio. Chem.*, 42, 299-312.
- [13] M. Montazri-pour (2008) "Low temperature crystallization of barium ferrite nanoparticles via coprecipitation method using diethylene glycol" *Int. J. Modern. Phys.*, 19, 3144-3152.
- [14] A. Mohammadi, A. Ataie, S. Shebani (2014) "Effects of calcination temperature on characterization of barium ferrite nanopowder produced via wet chemical route". *5th international congress on Nanoscience and Nanotechnology (ICNN)*, Tehran, Iran.
- [15] B.D. Cullity, S.R. Stock (2001) *Elements of X-ray Diffraction*. Third ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- [16] G. Williamson, W. Hall (1953) "X-ray line broadening from field aluminium and wolfram" *J. Acta. Metall.*, 1, 22-31.
- [17] S. Lagergren (1898) "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens", *Handlingar.*, 24, 1-39.
- [18] Y.S. Ho, G. McKay (1998) "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", *Trans. Ichem. E.*, 76, 332-340.
- [19] ابوالقاسم عطائی، سعید شبیانی، غلامرضا خیاطی، سعید اسدی کوهنجانی (۱۳۸۵)، "آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانومواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران.
- [20] W.A. Kaczmarek, E.Z. Radlinska, B.W. Ninham (1993) "Electrokinetic and magnetic properties of submicron  $BaFe_{12}O_{19}$  ferrite powder dispersions", *J. Mater. Chem. Phys.*, 53, 31-35.
- [21] B. Beverskog, I. Puigdomenech (1997) "Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300 °C", *Corrosion Sci.*, 39, 43-57.

مدل شبه مرتبه دوم برابر با  $14/3$  mg/g به دست می آید که تطابق خوبی با مقدار به دست آمده از داده های آزمایش (یعنی مقدار متوسط حدود  $13$  mg/g) دارد.

## ۹- نتیجه گیری

عملکرد نانوپودر هگزافریت باریم تهیه شده به روش هم رسوبی در محیط آب - الکل به عنوان جاذب یون کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که انجام فعال سازی مکانیکی می تواند منجر به افزایش قابلیت جذب یون کروم به حدود دو برابر شود. کاهش اندازه ذرات تا حدود  $60$  nm و افزایش عیوب سطحی و ساختاری ناشی از آسیاکاری دلایل احتمالی این موضوع هستند. ضمنا با کنترل پارامترهای جذب (pH، غلظت اولیه یون کروم در محلول و مقدار ماده جاذب) تحت شرایط بهینه می توان به ظرفیت جذب  $13/25$  mg/g معادل با  $99/5$  درصد حذف یون کروم رسید. از طرفی با بررسی اثر زمان بر فرآیند جذب یون کروم توسط نانوجاذب هگزافریت باریم آسیاکاری شده به مدت  $5$  ساعت مشخص گردید که جذب با سرعت اولیه زیاد صورت گرفته و در زمان تقریبی  $60$  دقیقه به حالت تعادلی می رسد. ضمنا تحلیل سینتیکی نشان داد فرآیند جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانوپودر هگزافریت باریم با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم انطباق خوبی دارد.

## مراجع

- [1] A. Khodabakhshi, M. M. Amin, and M. Mozaffari (2011) "Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater", *Iranian. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 8, 189-200.
- [2] F. Renault, B. Sancey, P.M. Badot, and G. Crini (2009) "Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach", *Eur. Polym. J.*, 45, 1337-1348.
- [3] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.E. Belgaied (2004) "Treatment of electroplating wastewater containing  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and Cr (VI) by electrocoagulation", *J. Hazard. Mater.*, 112, 207-213.
- [4] M. Montazeri-pour, A. Ataie (2009) "Synthesis of nanocrystalline barium ferrite in ethanol/water media", *J. Mater. Sci. Technol.*, 25, 465-469.
- [5] M.M. Amin, A. Khodabakhshi, M. Mozafari, B. Bina, S. Kheiri (2010) "Removal of Cr (VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles", *Environ. Eng. Manag. J.*, 9, 921-927.
- [6] S. Bakhshayesh, H. Deghani (2014) "Nickel and cobalt



## Influence of mechanical activation of barium hexaferrite nano-powder on improvement of its capability for Cr (VI) ion adsorption from aqueous solution

Aida Mohammadi<sup>1</sup>, Abolghasem Ataie<sup>1</sup>, Saeed Sheibani<sup>1,\*</sup>

1. School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

---

### ABSTRACT

In this study, barium hexaferrite nano-powder was prepared by chemical co-precipitation method to remove Cr (VI) ions from aqueous solutions. The effectiveness of different synthesis variable such as mechanical milling on the adsorption performance of barium hexaferrite nanao-particles was studied. The properties of samples were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and inductively coupled plasma atomic emission mass spectrometry. Results showed that barium hexaferrite formed with the average particle size of 90 nm at a relatively low temperature of 700°C in the sample prepared with a mixture of water/alcohol as a solvent. Also, the average particle size was decreased to 60 nm by mechanical milling of powder. It was demonstrated that barium hexaferrite nanoparticles showed the adsorption capacity of 13.25 mg/g (highest adsorption efficiency of 99.5%) at optimal conditions and with a contact time of 1 h. The adsorption data were best fitted with the pseudo-second-order kinetic model.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received in: October 25, 2015

Revised from: Feb. 16, 2016

Accepted: March 01, 2016

---

Key words:

Barium hexaferrite

Mechanical milling

Adsorption

Chromium

Kinetics

---

All right reserved.

\* Corresponding author  
ssheibani@ut.ac.ir