

## جذب سطحی رقابتی سه یون فلزی کروم، سرب و جیوه در محلول‌های آبی بر روی کربن فعال مغناطیسی تهیه شده از هسته هلو

محمدحسین فاتحی<sup>۱</sup>، محمد ذبیحی<sup>۲</sup>، جلال شایگان<sup>۱\*</sup>

۱. دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سهند تبریز

### چکیده

هدف از پروژه حاضر سنتز یک نانو جاذب مغناطیسی عامل‌دار با استفاده از کربن فعال تهیه شده از هسته هلو با بکارگیری روش هم‌رسوبی برای حذف هم‌زمان یون فلزات سنگین از محلول آبی است. آنالیزهای مختلفی شامل بوهم، پراش اشعه ایکس، سطح فعال، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس و مغناطیس سنج ارتعاشی برای تعیین ساختار سطحی نانو جاذب سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نانو جاذب مغناطیسی با توزیع مناسب کریستال‌های اکسید آهن با اندازه ۲۰ نانومتر بر روی سطح کربن فعال به صورت کروی با سطح فعال ۳۲۵ مترمربع بر گرم شکل گرفته است. داده‌های آزمایشگاهی طراحی شده با روش پاسخ سطح، نشان داد که دمای جذب و قلیابیت محیط دارای اثر هم‌افزایی در مقدار جذب رقابتی یون‌های سرب، کروم و جیوه در فاز مایع هستند. حداکثر درصد حذف یون جیوه، کروم و سرب به ترتیب ۹۱/۵، ۶۲/۰۵ و ۸۲/۷ در شرایط بهینه محاسبه شد.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۳۰ آبان ۱۳۹۷

دریافت پس از اصلاح: ۱۹ دی ۱۳۹۷

پذیرش نهایی: ۱۵ اسفند ۱۳۹۷

### کلمات کلیدی:

کربن فعال مغناطیسی

هسته هلو

جذب سطحی

سرب

کروم

جیوه

زیاد حاصل از روزه‌های موجود، مستعد ظرفیت زیاد در جذب سطحی هستند. زئولیت [۲۴]، کربن فعال [۲۵]، بوهمیت [۲۶] و آلومینا [۲۷] از مهمترین جامدهای متخلخل بوده که به عنوان جاذب در صنعت بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. کربن فعال به دلیل خاصیت آب‌گریزی، سطح فعال بسیار زیاد، تخلخل قابل کنترل و اصلاح، مواد اولیه ارزان و در دسترس به عنوان مهمترین گزینه به عنوان جاذب در حذف یون فلزات سنگین، مطرح است [۲۸]. در سال‌های اخیر مطالعه‌های فراوانی بر روی حذف یون فلزات از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. حذف همزمان یون فلزات سنگین و بررسی رفتار جذبی این عناصر در کنار یکدیگر بر روی جاذب متخلخل، هنوز به عنوان یک موضوع قابل پژوهش باقی مانده است.

پارک و همکارانش [۲۹] در سال ۲۰۱۵ جذب سطحی همزمان یون فلزات سرب، مس، کروم، روی و کادمیوم را بر روی جاذب گیاهی تهیه شده از کنجد مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که جذب سطحی سرب در محلول چند فلزی و تک فلزی بیشینه مقدار جذب را داشته است. همچنین ظرفیت جذب جاذب سنتز شده برای کادمیوم، کروم و روی در محلول چند فلزی نسبت به محلول تک فلزی به شدت افت کرده است. در حالیکه حضور فلزات دیگر اثر چندانی بر جذب سطحی مس و سرب نداشته است.

جذب سطحی فلزات سرب، روی، مس و کادمیوم به صورت همزمان بر روی نانولوله کربنی در دمای محیط توسط ما و همکارانش در سال ۲۰۱۵ [۳۰] مورد مطالعه تجربی قرار گرفت. همانند تحقیق قبلی سرب بیشترین مقدار جذب سطحی را در محلول چند فلزی نسبت به بقیه یون‌ها داشته است.

همچنین جذب سطحی سرب، روی و مس بر روی جاذب سلولزی تهیه شده از نیشکر توسط وانگ و همکارانش [۳۱] در محلول‌های تک مولفه‌ای و دو مولفه‌ای، با دقت مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای عملیاتی دما، غلظت اولیه آلاینده بر میزان جذب سطحی عناصر و ظرفیت جذب جاذب به صورت عملی مطالعه شد. نتیجه آزمایش‌ها نشان داد که حضور سرب باعث کاهش مقدار جذب دو یون روی و مس شده است. آنالیزهای ریخت‌شناسی جاذب مانند SEM و EDX حاکی از تعویض یون بر روی سطح جاذب بوده است. ساها و همکارانش [۳۲]، جذب سطحی همزمان یون عناصر جیوه، سرب، کادمیوم و نیکل را مورد توجه قرار دادند. جاذب مورد استفاده در این مقاله کربن فعال شده با گروه‌های عاملی سولفور بوده که قدرت جذب سطحی کربن را افزایش داده است. نتایج حاکی از وابستگی شدید جذب

امروزه با توجه به توسعه جوامع بشری و رشد چشمگیر صنایع مختلف، آلودگی‌های زیست محیطی محصول صنایع در محیط‌های آبی بزرگترین تهدید برای موجودات زنده هستند [۱]. فلزات سنگین مانند جیوه، سرب، کروم، کادمیوم، مس و کبالت در فرآیندهای متعدد صنعت نفت و پتروشیمی به عنوان ماده اولیه و کاتالیست همواره حضور دارند. بنابراین وجود این عناصر در پساب واحدهای ذکر شده اجتناب ناپذیر است [۲-۳]. یون فلزات واسطه، بیماری‌های بسیار زیادی را از قبیل آنسفالیت حاد، لرزش‌های غیر ارادی، آتاکسی مخچه‌ای، استوماتیت، کلیک، اسهال و نفريت-آزتمیک در بدن انسان ایجاد می‌کند. به علاوه از طریق محیط‌های آبی وارد سیستم جانداران دریایی شده و به صورت غیر مستقیم وارد چرخه غذایی بشر می‌گردد [۴-۵].

ایران در حدود ۵۴ واحد پتروشیمی داشته که شامل بخش‌های مختلفی از قبیل بوتادین، ۱-بوتادین، پلی اتیلن سبک و سنگین، کلروآلکالی و آمونیاک هستند [۶]. فاضلاب تولیدی از خنک‌کننده‌ها و کندانسورها (به دلیل استفاده از کرومات به عنوان ماده ضد خوردگی و رسوب‌گیر)، همواره آلوده به ترکیبات این فلز بسیار خطرناک هستند. همچنین وجود جیوه در پساب واحد کلروآلکالی مهمترین عامل آلودگی فاضلاب پتروشیمی خواهد بود. یون‌های سرب و مس موجود در پساب واحد آمونیاک، دیگر عوامل آلودگی فاضلاب پتروشیمی به فلزات سنگین محسوب می‌شوند [۷-۹]. آب همراه نفت با کیفیت بسیار پایین از لحاظ استانداردهای جهانی نیز منبع دیگری از آلودگی صنایع نفتی به فلزات واسطه است. یون‌های جیوه، کروم، کادمیوم، سرب، آرسنیک و منگنز از مهمترین آلاینده‌های آب همراه نفت هستند [۱۰].

روش‌های مختلفی برای حذف یون فلزات واسطه از محیط‌های آبی وجود دارد که از مهمترین آن‌ها می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی [۱۱]، انعقاد و لخته‌سازی [۱۲]، شناورسازی [۱۳]، تبادل یونی [۱۴]، تصفیه الکتروشیمیایی [۱۵]، فیلتراسیون غشایی [۱۶] و جذب سطحی [۱۷-۲۰] اشاره کرد. جذب سطحی به عنوان یک روش شیمیایی کارآمد، ارزان و بازده بالا در حذف یون فلزات واسطه همواره در کانون توجه پژوهشگران بوده است [۲۱]. مهمترین ابزار روش جذب سطحی، جاذب با ظرفیت جذب بالا است. جاذب‌های متخلخل [۲۲] و غیرمتخلخل [۲۳] مختلفی برای جذب سطحی یون فلزات از فاز مایع بکار گرفته شده‌اند. جاذب‌های متخلخل به دلیل سطح فعال

به کربن فعال با متوسط روزه<sup>۲</sup> زیاد بوده که تنها از طریق فعال سازی فیزیکی با بخار آب این هدف ممکن می گردد. از طرفی دیگر ایجاد تخلخل های استوانه ای شکل و سطح فعال بالا نیز از دیگر خصوصیات لازم جاذب است.

هدف اصلی تحقیق حاضر بررسی جذب همزمان سه یون فلز کروم، سرب و جیوه از محیط های آبی بر روی کربن فعال مغناطیسی عامل دار (سنتز شده از هسته هلو) و تعیین شرایط عملیاتی بهینه با استفاده از طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح<sup>۳</sup>، است. طراحی آزمایش با در نظر گرفتن متغیرهای عملیاتی چون دمای جذب، غلظت اولیه یون کروم به عنوان یون مزاحم و قلیابیت محیط، بکار گرفته شد. وجود یون کروم و اثر آن بر حذف دیگر عناصر در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفته است. خصوصیات سطحی نانو جاذب طراحی شده نیز با استفاده از آنالیزهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- سنتز نانو جاذب مغناطیسی عامل دار شده<sup>۴</sup>

برای تهیه کربن فعال مغناطیسی از هسته هلو، ابتدا هسته از میوه اصلی جداسازی شده، سپس شستشو، خرد و با استفاده از غربال های شماره ۴۰ و ۶۰، سرنده شده و در نهایت در آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس قرار می گیرد. در مرحله بعد، ماده اولیه خشک شده در داخل یک کوره استوانه ای قرار گرفته و بخار آب از روی آن عبور داده می شود. فرآیند کربونیزاسیون در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و بدون حضور اکسیژن هوا و تحت گاز نیتروژن انجام می شود پس از ۳ ساعت، نمونه کربن فعال (PAC) تهیه شده به روش فیزیکی آماده شده و در دسیکاتور قرار می گیرد برای تهیه نانوذرات مغناطیسی بر پایه کربن فعال، روش هم رسوبی به کار گرفته شد بنابراین ۱۶/۲۱۸ گرم (معادل ۶۰ میلی مول) از نمک کلرید آهن شش آبه و ۵/۹۶۴ گرم (معادل ۳۰ میلی مول) نمک کلرید آهن چهار آبه در ۳۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و به مدت دو ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس هم زده می شوند.

یون سرب و جیوه به قلیابیت محیط دارد. تغییرات سطح کربن فعال عامل دار شده با گروه های سولفور از ۸۳۷ تا ۲۸۶۵ مترمربع بر گرم مشاهده گردید.

کربن فعال عموماً با دو روش فعال سازی شیمیایی [۳۳] و فیزیکی [۳۴] از پسماندهای جامد کشاورزی قابل سنتز است. پسماندهای کشاورزی مختلفی مانند هسته زردآلو [۳۵]، پوست سخت گردو [۳۶]، پوست سخت بادام [۳۷] و چوب درختان [۳۸] برای تهیه کربن فعال به عنوان جاذب یون فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته اند. هسته هلو به عنوان یکی دیگر از منابع تولید کربن فعال در کشور ایران به وفور یافت می شود. تاکنون برای ساخت کربن فعال از هسته هلو، برای جداسازی یون فلزات واسطه از فاز مایع گزارش هایی ارائه شده است. تورلاس و همکارانش [۳۹] در سال ۲۰۱۵، کربن فعالی را از هسته هلو برای جذب همزمان سه دارو مورد بررسی تجربی قرار دادند. کربن فعال با فعال سازی شیمیایی با کمک اسید فسفریک ساخته شد. سنتز انجام شده باعث به وجود آمدن کربن فعال متوسط روزه با توزیع مناسب و سطح فعال ۱۲۱۶ مترمربع بر گرم شد. نتایج FTIR بیانگر وجود گروه های عاملی کربوکسیلیک، کربونیل و فنولیک بر روی کربن فعال بوده است که کمک شایانی برای جذب سطحی ماده جذب شونده از فاز مایع محسوب می شود.

تحقیق دیگری در ترکیه بر روی کربن فعال سنتز شده از هسته هلو توسط دورانقلو و همکارانش [۴۰] برای حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. کربن فعال با استفاده از روش فعال سازی فیزیکی با بخار آب در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و با سطح فعالی در حدود ۶۰۸ مترمربع بر گرم تهیه شد. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش قلیابیت محیط جذب، میزان جذب سطحی یون کروم بر روی کربن فعال کاهش یافته است که این رفتار بدون شک به گروه های عاملی روی سطح کربن فعال وابسته است. در جدول شماره یک، خلاصه ای از تحقیقات انجام شده بر روی کربن فعال سنتز شده از هسته هلو به عنوان جاذب آلاینده های آب، آورده شده است.

همان طور که از جدول یک مشخص است تاکنون مطالعات کمی بر روی جذب سطحی یون فلزات به صورت همزمان بر روی کربن فعال حاصل از هسته هلو انجام شده است. از آنجایی که کربن فعال شده به روش شیمیایی، دارای سطح فعال بالا و درصد بالای ریز روزه<sup>۱</sup> می باشد، برای جذب سطحی فلزات سنگین از فاز مایع به دلیل ممانعت فضایی این مواد بر روی یک دیگر، نیاز

<sup>۲</sup> Mesoporous

<sup>۳</sup> Response Surface

<sup>۴</sup> Functionalized Magnetic Peach based Activated Carbon (FMPAC)

<sup>۱</sup> Microporous

جدول (۱) خلاصه تحقیقات انجام شده بر روی کربن فعال سنتز شده از هسته هلو به عنوان جاذب آلاینده‌های آب

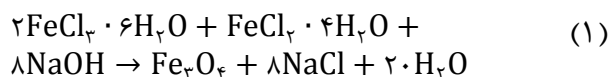
ردیف	روش فعال‌سازی	ماده فعال‌ساز	سطح فعال (m <sup>2</sup> /g)	آلاینده	مرجع
۱	شیمیایی	اسیدفسفریک	--	فنول	۴۱-۴۲
۲	شیمیایی	اسیدنیتروژن	--	فنول	۴۱-۴۲
۳	شیمیایی	اسیدسولفوریک	--	فنول	۴۱-۴۲
۴	شیمیایی	اسیدکلریدریک	--	فنول	۴۱-۴۲
۵	فیزیکی	بخار آب	۶۰۸	یون کروم شش	۴۰
۶	شیمیایی	اسیدفسفریک	۱۲۱۶	دیفلوئناک	۳۹
۷	شیمیایی	اسید پیروفسفوریک	۱۲۷۴	رنگ	۴۳
۸	شیمیایی	کربنات پتاسیم	۹۰۲/۷۵	رنگ	۴۴

رقیق شده با آب گرم، شستشو می‌گردند. نهایتاً در آون به مدت یک شب در دمای ۵۰ درجه سلسیوس کاملاً خشک می‌شوند. نانو ذرات مغناطیسی تهیه شده سپس با استفاده از محلول اسید نیتریک (۲۰٪ حجمی) برای افزایش گروه‌های اکسیژنی بر روی سطح جاذب مغناطیسی به مدت ۱۲ ساعت در شیکر در دمای ۷۰ درجه سلسیوس تلقیح داده می‌شود. آنگاه جاذب صاف شده (FMPAC) در آون به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک می‌گردد.

## ۲-۲-آزمون‌های ساختارشناسی

برای مطالعه ساختار کربن فعال مغناطیسی عامل‌دار شده (FMPAC)، آنالیزهای مختلفی اعم از بوهم، سطح فعال، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس، پراش اشعه ایکس و مغناطیس‌سنج ارتعاشی مورد مطالعه تجربی قرار گرفتند. برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر جاذب مغناطیسی آنالیز بوهم با کمک تیتراسیون اسیدی و بازی مورد توجه قرار گرفت. همچنین اندازه روزه‌های جاذب و سطح فعال آن با استفاده از دستگاه BEL ساخت کشور ژاپن محاسبه شد. توپوگرافی سطح جاذب و اندازه ذرات آن با آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه TeScan - Mira III ساخت کشور چک بررسی شد. همچنین در مطالعه طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس از دستگاه ساخت شرکت کراتوس<sup>۳</sup> کشور انگلستان استفاده شده است. ساختار کریستالی انواع جاذب‌های ساخته شده در این تحقیق با استفاده از روش آنالیز پراش اشعه ایکس توسط دستگاه ساخت شرکت پانلیتیکال<sup>۴</sup> کشور هلند

دلیل استفاده از مقادیر مذکور نمک‌های آهن، رعایت نسبت استوکیومتری (طبق معادله ۱) در تولید مگنتیت است.



یکی از عوامل مهم در سنتز نانو ذرات مغناطیسی، اکسیژن موجود در محیط واکنش است که Fe<sup>۲+</sup> را اکسید کرده و به Fe<sup>۳+</sup> تبدیل می‌کند و ناخالصی‌هایی مثل مگمیت<sup>۱</sup> و هماتیت<sup>۲</sup> را به وجود می‌آورد. مگمیت از نظر خواص مغناطیسی به مگنتیت نزدیک است. بنابراین خواص مغناطیسی محصول را زیاد تغییر نمی‌دهد. اما هماتیت، ماده غیرمغناطیسی بوده و باعث تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی می‌شود. به همین منظور در کلیه مراحل سنتز نانوذرات، از جریان گاز بی‌اثر نیتروژن در فضای بالای محلول استفاده گردید. در مرحله بعد مقدار ۷ گرم از کربن فعال غربال شده (به منظور رعایت نسبت وزنی یک به یک کربن فعال و اکسید آهن) به محلول اضافه می‌گردد. پس از نیم ساعت اختلاط آرام محلول حاوی نمک‌های آهن و کربن فعال، هیدروکسید سدیم پنج مول بر لیتر با سرعت ۰/۰۵ میلی‌لیتر بر ثانیه به محلول اضافه می‌گردد. بعد از رسیدن قلیابیت محلول به مقدار ۱۱-۱۰، افزودن هیدروکسید سدیم متوقف شده و محلول به منظور تشکیل رسوب سیاه رنگ نانوذرات مغناطیسی همراه با کربن فعال، به مدت یک ساعت به آرامی هم‌زده می‌شود. سپس محلول حاوی نانوذرات به مدت یک روز در دمای آزمایشگاه به صورت ساکن قرار داده می‌شود. در این مرحله نانوذرات تولید شده (MPAC) که تا حد زیادی ته‌نشین شده‌اند، با استفاده از آهن‌ربا به طور کامل از محلول جدا شده و چندین مرتبه با اتانول

<sup>۳</sup> Kratos Analytical (Model: AXIS Ultra DLD)

<sup>۴</sup> Panalytical (Model: X'Pert PRO MPD)

<sup>۱</sup> Maghemite (γ-Fe<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub>)

<sup>۲</sup> Hematite (Fe<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub>)

برای شناسایی کریستال‌های اکسید آهن بر روی سطح کربن فعال- هسته هلو و فاز تشکیل شده، آنالیز پراش اشعه ایکس بر روی جاذب سنتز شده انجام شد. شکل شماره یک، بیانگر گراف‌های آنالیز پراش اشعه ایکس برای MPAC و FMPAC بوده که به خوبی نشان می‌دهد افزودن گروه‌های عاملی تأثیری بر ساختار کریستالی نانو جاذب نخواهد داشت. همچنین وجود پیک‌های تشکیل شده در زوایای  $35/65$ ،  $42/73$  و  $(57/38-62/15)$  به ترتیب براساس کدهای استاندارد<sup>۵</sup>  $00-1111-001$ ،  $00-001-1223$  و  $00-0915-002$  مربوط به کریستال‌های  $FeO$ ،  $Fe_3O_4$  و  $Fe_2O_3$  هستند که فاز  $Fe_3O_4$  با شدت بیشتری بر روی جاذب تشکیل شده است و به خوبی روش سنتز نانو جاذب مغناطیسی را تصدیق می‌کند فاز آمورف و بدون پیک در هر دو گراف، حاکی از وجود کربن فعال است. برای تعیین اندازه کریستال‌های موجود بر روی سطح نانوجاذب با استفاده از معادله شرر<sup>۶</sup> (رابطه ۳) و با در نظر گرفتن شکل کروی آن‌ها، مقادیر بدست آمده به طور متوسط در حدود ۲۰ نانومتر بوده است که توزیع مناسب کریستال‌های اکسید آهن را نشان می‌دهد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

در این رابطه  $D$  اندازه ذره بلوری (کریستال) بر حسب نانومتر،  $K$  ضریب شکل کریستال‌ها که برای کریستال‌های کروی  $0/9$ ،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس<sup>۷</sup> دستگاه برحسب نانومتر،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه<sup>۸</sup> برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه پراش برحسب رادیان است برای مشاهده بهتر مورفولوژی و پراکندگی کریستال‌های اکسید آهن بر روی کربن فعال، از جاذب سنتز شده نیز با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی، تصویربرداری شده که نتایج در شکل ۲ گزارش شده است از تصاویر FESEM واضح است که کریستال‌های اکسید آهن تشکیل شده بر روی کربن فعال با روش هم‌رسوبی، کروی شکل است همچنین توزیع مناسب کریستال‌های اکسید آهن و اندازه تقریبی آن‌ها، کاملاً در شکل مشهود بوده که بیانگر نتایج صحیح آنالیز پراش اشعه ایکس است.

تعیین شده است. مغناطیس‌سنج ارتعاشی<sup>۱</sup> نیز با دستگاه LBKFB شرکت کویر کاشان مورد ارزیابی قرار گرفت.

### ۳-۲- طراحی آزمایش و آزمون‌های آزمایشگاهی

برای حذف هم‌زمان و بررسی پارامترهای عملیاتی موثر بر جذب سطحی سه یون فلزی کروم (VI)، سرب (II) و جیوه (II) از محلول آبی با استفاده از جاذب مغناطیسی سنتز شده، طراحی آزمایش با استفاده از روش پاسخ سطح و با کمک نرم افزار<sup>۲</sup> انجام شد. نتایج طراحی آزمایش به همراه درصد حذف تجربی هر یک از یون‌های فلزی در جدول شماره دو گزارش شده است. سه پارامتر دمای جذب، غلظت اولیه یون کروم و قلیابیت محیط به عنوان سه پارامتر عملیاتی برگزیده شدند. ۱۷ آزمایش طراحی شده با مقدار جاذب  $0/05$  گرم و سرعت هم‌زدن  $600$  دور بر دقیقه در  $50$  میلی‌لیتر از محلول در شیکر<sup>۳</sup> مورد آزمایش قرار گرفت. مقدار درصد حذف هر یک از آزمایش‌ها با استفاده از رابطه دو اندازه‌گیری شد.

$$RE = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه،  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده و  $C_e$  غلظت آلاینده پس از عملیات جذب سطحی در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. آنالیز غلظت با استفاده از دستگاه جذب اتمی واریان<sup>۴</sup> انجام گرفت.

### ۳- نتایج و تحلیل یافته‌ها

#### ۳-۱- ساختارشناسی جاذب سنتز شده

میزان گروه‌های اکسیژنی بر روی جاذب می‌تواند نقش مهمی را در جذب سطحی فلزات سنگین از فاز مایع ایفا کند. برای تعیین مقدار این گروه‌های اکسیژنی بر روی سطح جاذب مغناطیسی سنتز شده، آنالیز بوهم مورد مطالعه قرار گرفت همان‌طور که در جدول شماره سه گزارش شده است، با قرار دادن نانو ذرات اکسید آهن بر روی سطح کربن فعال و تلقیح با آب اکسیژنه (مراحل مختلف سنتز)، به ترتیب مقدار گروه‌های اکسیژنی که از مجموع گروه‌های اسیدی به‌دست آمده است، از  $0/250$  به  $0/530$  و در نهایت به  $0/780$  میلی‌اکی‌والان بر گرم افزایش یافته است. لذا این نتیجه خود بیانگر قدرت جذب بالای سه یون سرب، کروم و جیوه بر روی سطح جاذب تهیه شده است.

<sup>۵</sup> The International Center for Diffraction of Data (ICDD)

<sup>۶</sup> Scherrer

<sup>۷</sup> K( $\alpha$ ) Anode

<sup>۸</sup> Full Width at Half Maximum (FWHM)

<sup>۱</sup> Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

<sup>۲</sup> Design expert ۱۱

<sup>۳</sup> Shaker Incubator (FineTech - Model: SKIR-۶۰۱L)

<sup>۴</sup> Varian (AA)

هلو

جدول (۲) طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح و نتایج بدست آمده تجربی و مدل

شماره آزمایش	قلیابیت محیط (pH)	غلظت اولیه کروم (ppm)	دمای جذب سطحی (سلسیوس)	درصد حذف سرب (تجربی)	درصد حذف کروم (تجربی)	درصد حذف جیوه (تجربی)	درصد حذف سرب (مدل)	درصد حذف کروم (مدل)	درصد حذف جیوه (مدل)
۱	۱۰	۱۰	۴۵	۸۲/۷	۶۲/۰۱	۹۱/۵۰	۸۲/۳۴	۶۱/۵۱	۹۰/۹۲
۲	۱۰	۱۰	۲۵	۴۱/۶۲	۳۱/۷۳	۴۴/۴۰	۴۱/۲۶	۳۱/۲۳	۴۳/۸۲
۳	۶	۳۰	۳۵	۴۳/۳۵	۴۱/۲۵	۵۰/۰۹	۴۳/۸۶	۴۱/۹۶	۵۰/۶۰
۴	۲	۱۰	۴۵	۴۴/۴۲	۴۲/۴۸	۵۶/۱۴	۴۴/۰۷	۴۱/۹۷	۵۵/۵۶
۵	۶	۳۰	۳۵	۴۲/۷۸	۴۱/۲۵	۴۹/۷۶	۴۳/۸۶	۴۱/۹۶	۵۰/۶۰
۶	۶	۳۰	۳۵	۴۳/۳۵	۴۲/۵۲	۴۸/۴۸	۴۳/۸۶	۴۱/۹۶	۵۰/۶۰
۷	۶	۳۰	۲۵	۲۷/۷۳	۲۸/۸۳	۳۱/۲۱	۲۷/۲۴	۲۸/۷۴	۳۰/۵۵
۸	۲	۳۰	۳۵	۲۸/۴۹	۳۳/۴۹	۳۶/۱۶	۲۸/۸۱	۳۴/۱۱	۳۶/۶۷
۹	۶	۵۰	۳۵	۴۰/۲۳	۴۴/۹۳	۴۶/۶۷	۴۱/۰۶	۴۵/۳۲	۴۷/۹۱
۱۰	۲	۵۰	۴۵	۳۹/۱۵	۴۹/۱۹	۵۱/۲۸	۳۸/۷۹	۴۸/۶۹	۵۰/۷۰
۱۱	۲	۳۰	۴۵	۶۰/۹۷	۵۵/۲۷	۷۱/۳۱	۶۰/۴۸	۵۵/۱۸	۷۰/۶۵
۱۲	۱۰	۵۰	۴۵	۷۷/۱۰	۶۹/۰۵	۸۶	۷۶/۷۴	۶۸/۵۵	۸۵/۴۲
۱۳	۲	۱۰	۲۵	۱۹/۳۵	۲۰/۱۹	۲۳/۴۴	۱۸/۹۸	۱۹/۶۹	۲۲/۸۶
۱۴	۶	۱۰	۳۵	۴۵/۸۳	۳۸/۲۱	۵۲/۰۵	۴۶/۶۶	۳۸/۶۰	۵۳/۲۹
۱۵	۱۰	۳۰	۳۵	۵۸/۶۰	۴۹/۱۹	۶۴	۵۸/۹۲	۴۹/۸۱	۶۴/۵۲
۱۶	۱۰	۵۰	۲۵	۳۵/۷۰	۳۸/۴۵	۳۸/۵۰	۳۵/۳۴	۳۷/۹۵	۳۷/۹۲
۱۷	۲	۵۰	۲۵	۱۳/۷۵	۲۶/۵۹	۱۸/۱۸	۱۳/۳۹	۲۶/۰۹	۱۷/۶۰

جدول (۳) نتایج آنالیز بوهم بر روی نمونه‌های سنتز شده (mequiv./g)

نوع جاذب	گروه‌های کربوکسیلیک	گروه‌های لاکتونیک	گروه‌های فنولیک	گروه‌های بازی	مجموع گروه‌های اسیدی
PAC	۰/۰۳۰	۰/۱۰۰	۰/۱۲۰	۰/۲۲	۰/۲۵۰
MPAC	۰/۱۸۰	۰/۲۴۰	۰/۱۱۰	۰/۱۵۰	۰/۵۳۰
FMPAC	۰/۲۵۰	۰/۳۲۰	۰/۲۱۰	۰/۱۰۰	۰/۷۸۰

تجزیه و تحلیل طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس برای جاذب FMPAC مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق نتایج ارائه شده در جدول ۴، حضور عناصر کربن، آهن و اکسیژن، ساختار جاذب را تایید می‌نماید همچنین مقادیر ارائه شده در جدول نشان می‌دهد که آهن با نسبت وزنی یک به یک بر روی سطح کربن قرار گرفته است که این نتایج تاییدی بر صحت روش ساخت جاذب است تجزیه و تحلیل طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس برای جاذب FMPAC مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق نتایج ارائه شده در جدول ۴، حضور عناصر کربن، آهن و اکسیژن، ساختار جاذب را تایید می‌نماید. همچنین مقادیر ارائه شده در جدول نشان می‌دهد که آهن با نسبت وزنی یک به یک بر روی سطح کربن قرار گرفته است که این نتایج تاییدی بر صحت روش ساخت جاذب است. سطح فعال و حجم کل روزنه‌ها برای نمونه‌های جاذب در مراحل

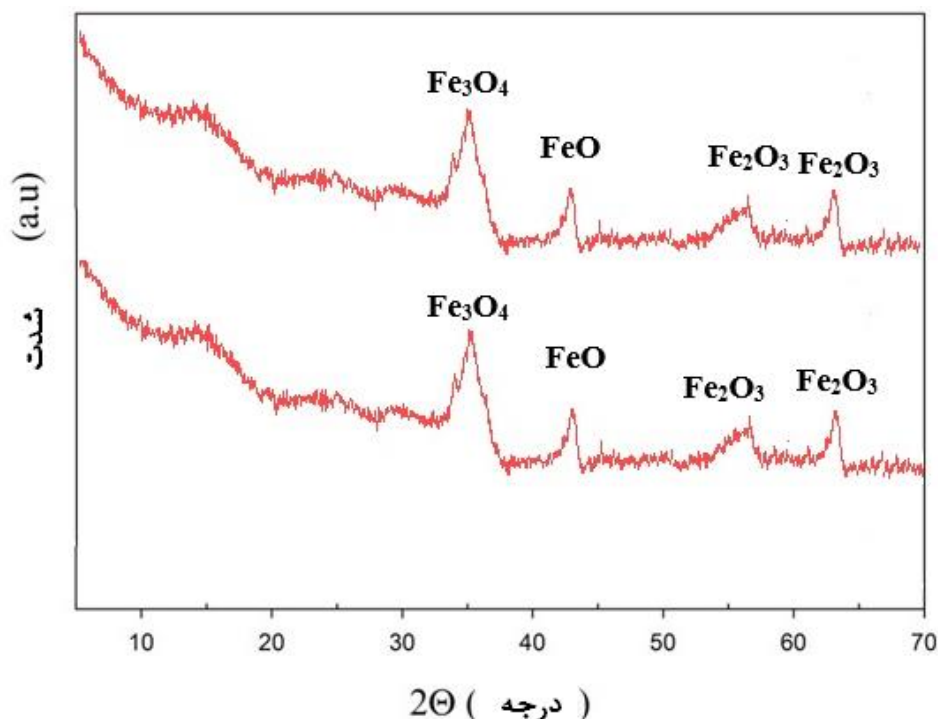
مختلف سنتز (PAC, MPAC و FMPAC) با استفاده از تئوری‌های BET و BJH در جدول ۵ به طور خلاصه گزارش شده است.

جدول (۴) نتایج طیف نگاری فلورسانس پرتو ایکس برای

نمونه FMPAC

درصد وزنی عناصر شیمیایی	اکسیژن	آهن	کربن	دیگر عناصر
FMPAC	۲۱/۲۳	۲۵/۵۵	۲۸/۳۴	۲۴/۸۸

بر طبق نتایج ارائه شده، سطح فعال و حجم کل روزنه‌های کربن فعال با افزایش نانوذرات  $Fe_3O_4$  بر روی سطح کربن، کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل اشغال شدن برخی از روزنه‌ها توسط نانوذرات اکسید آهن بوده که منجر به کاهش میزان جذب نیتروژن می‌شود.



شکل (۱) پراش اشعه ایکس دو جاذب مغناطیسی MPAC (نمودار پایین) و FMPAC (نمودار بالا)

مغناطیسی خوبی بوده که مقدار مغناطیس پذیری اشباع این ترکیب ۰.۹۹/۹ emug-۱ محاسبه شد.

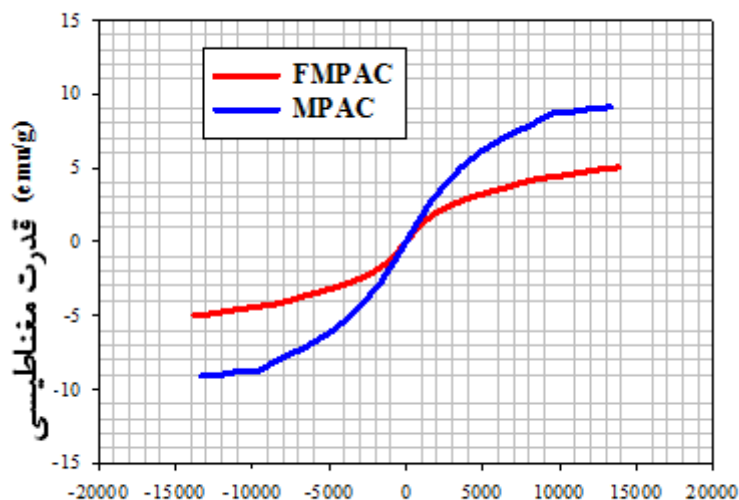
با قرار گرفتن لایه گروه‌های اکسیژنی، میزان قدرت مغناطیسی به مقدار ۰.۱۸/۵ emug-۱ در جاذب FMPAC کاهش یافته که میزان این کاهش مغناطیس پذیری مربوط به گروه‌های عاملی بر روی سطح جاذب بوده که به خوبی تاییدکننده تشکیل جاذب FMPAC است. علی‌رغم کاهش اثر مغناطیسی جاذب سنتز شده در اثر عوامل پوشاننده، نتایج تجربی قابلیت بسیار خوب جدا شونده‌گی جاذب از محلول نمونه را با کمک آهن‌رنا نشان داد.

جدول (۵) نتایج BET و BJH برای PAC، MPAC و FMPAC

نمونه	FMPAC	
	BET	BJH
	مجموع کل روزنه‌ها (cm <sup>۳</sup> /g)	حجم روزنه- ها (cm <sup>۳</sup> /g)
PAC	۰/۴۳۸۶	۰/۱۶۳۲
MPAC	۰/۳۲۱۰	۰/۱۲۵۵
FMPAC	۰/۳۲۱۰	۰/۱۲۵۵

به طور کلی نتایج BET می‌تواند دلیلی محکمی بر قرارگیری ذرات اکسید آهن بر روی سطح کربن فعال باشد. قاعدتاً چنانچه توزیع ذرات اکسید آهن بهتر صورت گیرد فضاهای بیشتری از سایت‌های فعال کربن را اشغال کرده و نتایج BET برای نانوجاذب‌های سنتز شده عدد کوچکتری را نشان می‌دهد. در نتیجه این آنالیز خود دلیلی بر توزیع مناسب ذرات اکسید آهن بر روی پایه کربن می‌باشد. از آنجایی که یکی از اهداف ساخت این جاذب، قدرت جداسازی بسیار آسان و سریع از محیط واکنش به منظور حذف مرحله زمان‌بر سانتریفیوژ است،

لذا در این مقاله کاهش سطح فعال به دلیل حضور نانوذرات اکسید آهن به عنوان اثر منفی در نظر گرفته نشده است. همچنین با عامل‌دار کردن سطح جاذب مغناطیسی هیچ‌گونه تغییری در اندازه سطح و حجم روزنه‌های جاذب ایجاد نشده است برای بررسی خاصیت مغناطیسی جاذب سنتز شده، نمونه‌های MPAC و FMPAC تحت آنالیز VSM قرار گرفتند. حلقه‌های پسماند این نمونه‌ها در شکل شماره سه ارائه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد نمونه MPAC دارای خاصیت



شکل (۳) آنالیز VSM برای نمونه‌های FMPAC و MPAC

قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس برای سه یون فلزی در جدول شماره شش خلاصه شده است. با توجه به

جدول شش، مدل‌های بدست آمده برای حذف هر یک از یون‌های سرب، کروم و جیوه دارای مقدار  $p$  کوچکتر از  $0.05$  بوده که بیانگر این است که مدل نگارش شده برای بیان رفتار پارامترهای عملیاتی ذکر شده به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت دارد. همچنین با توجه به آنالیز واریانس می‌توان بیان نمود که در جذب سطحی هر سه یون مورد مطالعه، دمای جذب سطحی، قلیابیت محیط و غلظت اولیه یون کروم دارای نقش بسیار مهمی در میزان حذف این یون‌ها از فاز مایع را بازی می‌کنند. ولیکن تنها برهمکنش و تقابل دو پارامتر عملیاتی دمای جذب سطحی و قلیابیت محیط دارای اثر پررنگ و مثبتی در جذب سطحی فلزات سنگین خواهد داشت.

$$\begin{aligned}
 & Re\ Pb \\
 & = -11.449 + 0.294pH \\
 & - 0.148\ Initial\ Conc.\ Cr + 1.05 \cdot Temp \\
 & - 0.001pH \cdot Initial\ Conc.\ Cr \\
 & + 0.100pH \cdot Temp \\
 & + 0.0004\ Initial\ Conc.\ Cr \cdot Temp
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

### ۳-۲- نتایج آزمایش‌های جذب سطحی

با استفاده از ۱۷ آزمایش طراحی شده در جدول شماره دو، مقدار حذف هر یک از یون‌های سرب، کروم و جیوه بر اساس پارامترهای عملیاتی ذکر شده، به فرم معادلات درجه دوم ارائه شده در روابط چهار تا شش مدل شدند. همان‌طور که در روابط مشخص است، علامت مثبت یا منفی پشت هر یک از پارامترها به ترتیب بیانگر اثر مثبت یا منفی آن پارامتر عملیاتی خواهد بود. نتایج نشان می‌دهد که افزایش قلیابیت محیط جذب سطحی و دمای جذب سطحی هر دو دارای اثر مثبتی در مقدار حذف یون فلزات سرب، کروم و جیوه داشته است. تنها غلظت اولیه کروم در میزان حذف سرب و جیوه نقش منفی را ایفا کرده در حالی که این پارامتر برای حذف کروم از فاز مایع دارای ضریب مثبت است. همچنین با مقایسه مدل درجه دوم محاسبه شده برای حذف یون عناصر سرب، جیوه و کروم با داده‌های تجربی همبستگی بسیار خوبی مشاهده می‌شود. میزان ضریب همبستگی مدل و داده‌های تجربی برای هر یک از عناصر سرب، کروم و جیوه به ترتیب  $0.9993$ ،  $0.9982$  و  $0.9985$  محاسبه شده و تطابق خوب بین داده‌های تجربی و مدل در شکل چهار گزارش شده است. همچنین آنالیز تحلیل واریانس<sup>۱</sup> بر روی داده‌های تجربی و مدل درجه دوم استخراج شده، مورد مطالعه

<sup>۱</sup>Analysis of Variance (ANOVA)



کاهش می‌یابد. در همین شکل کاملاً می‌توان اثر مثبت دو پارامتر دمای جذب سطحی و قلیابیت محیط در حذف دو یون سرب و جیوه را مشاهده کرد. در جذب سطحی یون کروم با افزایش غلظت اولیه آلاینده در محیط آبی، رفتار کاملاً متفاوتی مشاهده می‌شود. بنابراین در حذف همزمان سه یون کروم، جیوه و سرب، باید گفت که غلظت اولیه کروم به عنوان یک متغیر مثبت اثرگذار خواهد بود. بنابراین با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش، مقدار دمای جذب، غلظت اولیه کروم و قلیابیت محیط برای به‌دست آوردن بیشترین مقدار درصد حذف تعیین شدند که بعد از ۸۲ بار حدس و خطا مقادیر بدست آمده به ترتیب برای دما، قلیابیت و غلظت اولیه یون کروم در محلول آبی ۴۵ درجه سلسیوس، پی‌اچ ۱۰ و غلظت اولیه یون کروم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد. در شرایط بهینه ذکر شده، درصد حذف یون جیوه، کروم و سرب به ترتیب ۹۱/۵، ۶۲/۰۵ و ۸۲/۷ محاسبه خواهد شد.

$$Re Cr \quad (5)$$

$$= -10.0201 + 0.182pH \\ + 0.148 Initial Conc. Cr + 1.01 \cdot Temp \\ + 0.001pH \cdot Initial Conc. Cr \\ + 0.05 \cdot pH \cdot Temp$$

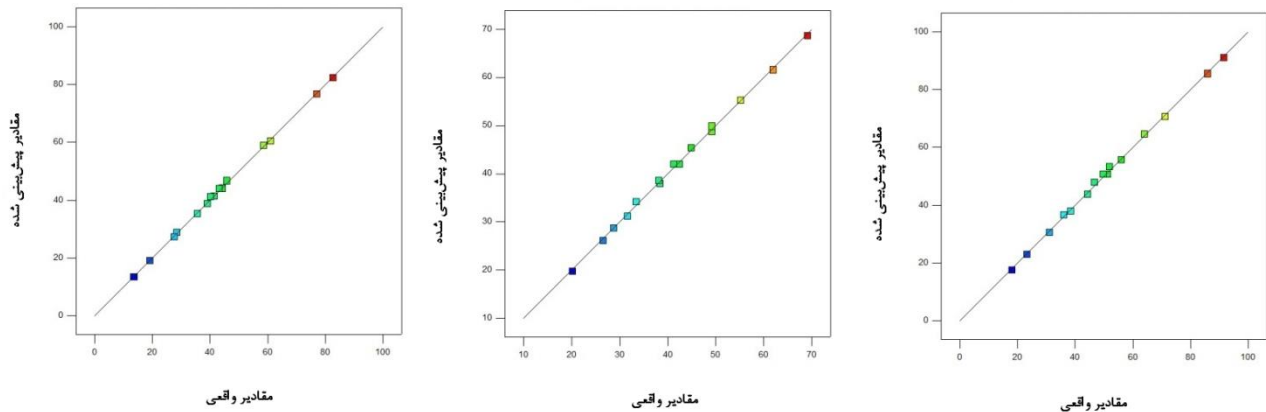
$$+ 0.0004 Initial Conc. Cr \cdot Temp$$

$$Re Hg \quad (6)$$

$$= -17.359 + 0.39 \cdot pH \\ - 0.140 Initial Conc. Cr + 1.45 \cdot Temp \\ - 0.002pH \cdot Initial Conc. Cr \\ + 0.09 \cdot pH \cdot Temp$$

$$+ 0.0005 Initial Conc. Cr \cdot Temp$$

برای بررسی اثر دو پارامتر عملیاتی بر میزان جذب سطحی یون‌های مورد بررسی، شکل پنج برای هر یک از عناصر ترسیم شد. همان‌طور که کاملاً مشهود است جذب سطحی دو یون سرب و جیوه در محیط آبی دارای رفتاری یکسان بوده است. همان‌طور که از شکل پنج بر می‌آید، برای یون جیوه و سرب، با افزایش دمای جذب سطحی و غلظت اولیه یون کروم در محیط آبی، به ترتیب درصد حذف یون فلزات (جیوه و سرب) افزایش و



شکل (۴) مطابقت داده‌های تجربی و مدل، سمت چپ (حذف یون سرب، وسط) حذف یون کروم و سمت راست (حذف یون جیوه)

جدول (۶ الف) نتایج حاصل از تحلیل آماری ANOVA برای حذف یون سرب

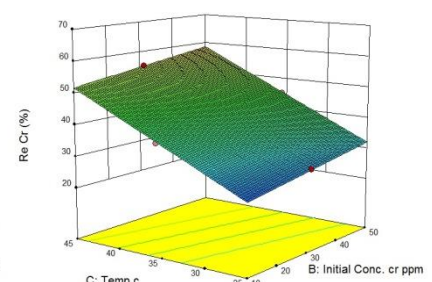
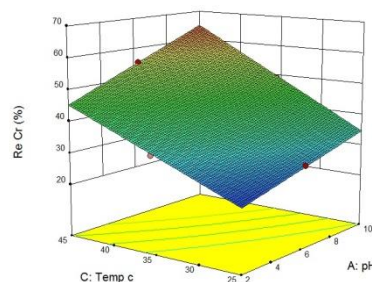
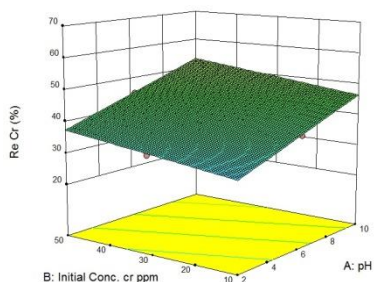
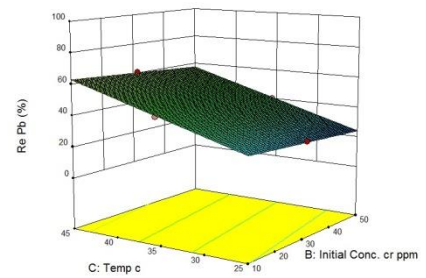
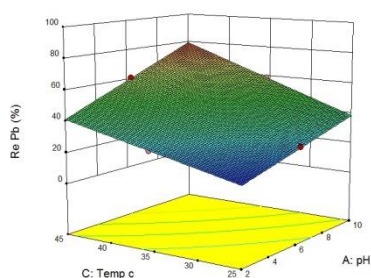
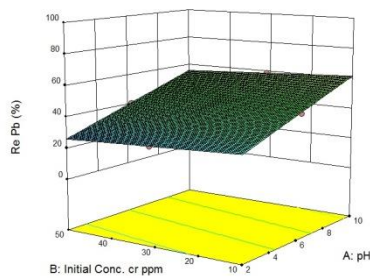
درصد مشارکت Prob>F	نسبت واریانس F Value	درجه آزادی Df	مجموع مربعات	
۰/۰۰۰۱	۲۲۴۳/۹۰	۶	۵۲۳۵/۵۸	Model
۰/۰۰۰۱	۵۸۲۹/۲۰	۱	۲۲۶۶/۸۳	pH
۰/۰۰۰۱	۲۰۱/۶۱	۱	۷۸/۴۰	Initial Concen. Cr
۰/۰۰۰۱	۷۱۰۳/۱۶	۱	۲۷۶۲/۲۴	Temp.
۰/۷۲۴۳	۰/۱۳۱۷	۱	۰/۰۵۱۲	pH. Initial Conc. Cr
۰/۰۰۰۱	۳۲۹/۱۵	۱	۱۲۸	pH. Temp
۰/۷۲۴۳	۰/۱۳۱۷	۱	۰/۰۵۱۲	Initial Conc. Cr. Temp
		۱۰	۳/۸۹	Residual
		۱۶	۵۲۳۹/۴۷	CorTotal

جدول (۶) نتایج حاصل از تحلیل آماری ANOVA برای حذف یون کروم

درصد مشارکت Prob>F	نسبت واریانس F Value	درجه آزادی Df	مجموع مربعات	
۰/۰۰۰۱	۹۰۲/۱۴	۶	۲۵۰۸/۵۹	Model
۰/۰۰۰۱	۱۳۲۸/۹۷	۱	۶۱۵/۹۱	pH
۰/۰۰۰۱	۲۴۳/۶	۱	۱۱۲/۹۰	Initial Concen. Cr
۰/۰۰۰۱	۳۷۷۱/۰۳	۱	۱۷۴۷/۶۸	Temp.
۰/۷۴۶۵	۰/۱۱۰۵	۱	۰/۰۵۱۲	pH. Initial Conc. Cr
۰/۰۰۰۱	۶۹/۰۵	۱	۳۲/۰۰	pH. Temp
۰/۷۴۶۵	۰/۱۱۰۵	۱	۰/۰۵۱۲	Initial Conc. Cr. Temp
		۱۰	۴/۶۳	Residual
		۱۶	۲۵۱۳/۲۳	CorTotal

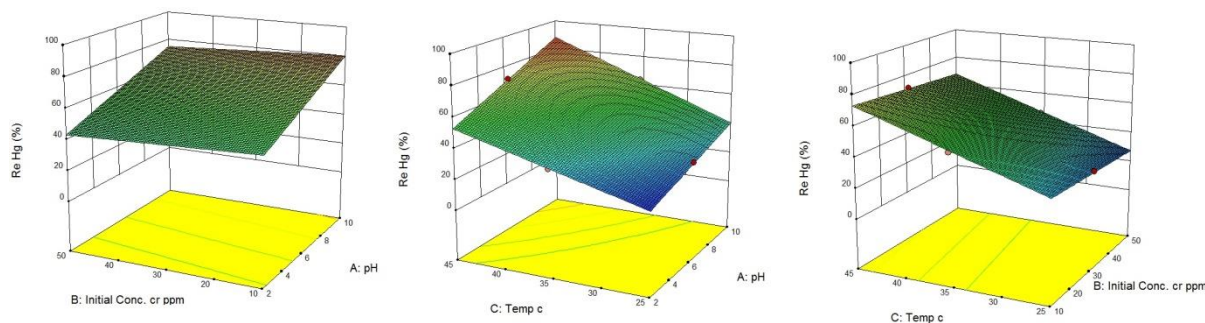
جدول (۶ ج) نتایج حاصل از تحلیل آماری ANOVA برای حذف یون جیوه

درصد مشارکت Prob>F	نسبت واریانس F Value	درجه آزادی Df	مجموع مربعات	
۰/۰۰۰۱	۱۰۹۹/۹۰	۶	۶۱۳۴/۰۱	Model
۰/۰۰۰۱	۲۰۸۴/۶۷	۱	۱۹۳۷/۶۶	pH
۰/۰۰۰۱	۷۷/۸۵	۱	۷۲/۳۶	Initial Concen. Cr
۰/۰۰۰۱	۴۳۲۵/۰۱	۱	۴۰۲۰/۰۳	Temp.
۰/۶۴۸۹	۰/۲۲۰۳	۱	۰/۲۰۴۸	pH. Initial Conc. Cr
۰/۰۰۰۱	۱۱۱/۵۵	۱	۱۰۳/۶۸	pH. Temp
۰/۷۷۵۲	۰/۰۸۶۱	۱	۰/۰۸۰۰	Initial Conc. Cr. Temp
		۱۰	۹/۲۹	Residual
		۱۶	۶۱۴۳/۳۱	CorTotal



الف

ب



شکل (۵) مطالعه اثر دوتایی هر یک از پارامترها بر حذف یون فلزات الف (سرب، ب) کروم و ج) جیوه

#### ۴- جمع بندی

نانو جاذب مغناطیسی سنتز شده با استفاده از کربن فعال تهیه شده از هسته هلو به کمک روش هم‌رسوبی طراحی و ساخته شد. نتایج ساختارشناسی نمونه سنتز شده، حاکی از توزیع مناسب کریستال‌های اکسید آهن بر روی کربن فعال بوده است. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که اکثر اکسیدهای آهن شکل گرفته روی کربن فعال از نوع مگنتیت بوده که نسبت به سایر ترکیبات اکسید آهن دارای قدرت مغناطیسی بیشتری است. همچنین اندازه این کریستال‌ها با استفاده از رابطه شرر در حدود ۲۰ نانومتر محاسبه شد. توزیع مناسب و کروی بودن ذرات جاذب با کمک تصاویر FESEM مورد تایید قرار گرفت. همچنین آنالیزهای سطح BET و XRF بیانگر سنتز صحیح نانوجاذب بوده است. قدرت مغناطیسی برای جاذب FMPAC در حدود ۵/۰۱۸ emu/g اندازه‌گیری شد. حداکثر درصد حذف یون جیوه، کروم و سرب به ترتیب ۹۱/۵، ۶۲/۰۵ و ۸۲/۷ در شرایط بهینه (۴۵ درجه سلسیوس، پی‌اچ ۱۰ و غلظت اولیه یون کروم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) تعیین گردید. آنالیز عددی ANOVA و داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که دمای جذب و قلیابیت محیط واکنش، اثر مثبتی بر جذب سطحی دارند در حالی که یون کروم باعث ایجاد اختلال در جذب سطحی یون‌های سرب و جیوه می‌شود.

#### مراجع

- [۲] علی عظیمی، علی داداللهی سهراب، علیرضا صفاهیه، حسین ذوالقرنین، احمد سواری، ایرج فقیری (۱۳۹۱) «مطالعه سطوح فلزات سنگین جیوه، کادمیوم، سرب و مس در رسوبات شمال غرب خلیج فارس - بندر امام خمینی (ره)»، اقیانوس شناسی، سال سوم، شماره ۱۱، صفحه ۳۳-۴۱.
- [۳] L. Campanella, E. Cardarelli, T. Ferri, B.M. Petronio (۱۹۸۶) "Mercury removal from petrochemical wastes", *Water Research*, ۲۰, ۶۳-۶۵.
- [۴] M. Shahid, C. Dumat, S. Khalid, E. Schreck, T. Xiong, N.K. Niazi (۲۰۱۷) "Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake", *Journal of Hazardous Materials*, ۳۲۵, ۳۶-۵۸.
- [۵] S. Bolan, A. Kunhikrishnan, B. Seshadri, G. Choppala, R. Naidu, N.S. Bolan, Y.S. Ok, M. Zhang, C.G Li, F. Li, B. Noller, M.B. Kirkham (۲۰۱۷) "Sources, distribution, bioavailability, toxicity, and risk assessment of heavy metal(oid)s in complementary medicines", *Environment International*, ۱۰۸, ۱۰۳-۱۱۸.
- [۶] WWW.NIPC.ir
- [۷] M.A.P. Cechinel, D.A. Mayer, T.A. Pozdniakova, L.P. Mazur, R.A.R. Boaventura, A.A.U. de Souza, S.M.A.G.U. de Souza, V.J.P. Vilar (۲۰۱۶) "Removal of Metal Ions from a Petrochemical Wastewater using Brown Macroalgae as Natural Cation-Exchangers", *Chemical Engineering Journal*, ۲۸۶, ۱-۱۵.
- [۸] H. Chen, J. Luo, X. Wang, X. Liang, Y. Zhao, C. Yang, M.I. Baikenov, X. Su (۲۰۱۸) "Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon composites from wastewater as superior adsorbents for Pb(II) and Cd(II) removal", *Microporous and Mesoporous Materials*, ۲۵۵, ۶۹-۷۵.
- [۹] A. Malakahmad, A. Hasani, M. Eisakhani, M.H. Isa (۲۰۱۱) "Sequencing Batch Reactor (SBR) for the removal of Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from synthetic petrochemical factory wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, ۱۹۱, ۱۱۸-۱۲۵.
- [۱۰] H. Hussein, S. Farag, K. Kandil, H. Moawad (۲۰۰۵) "Tolerance and uptake of heavy metals by Pseudomonads", *Process Biochemistry*, ۴۰, ۹۵۵-۹۶۱.
- [۱۱] L.K. Wang, D.A. Vaccari, Y. Li, N.K. Shammam (۲۰۰۴) *Chemical precipitation*, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammam (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. ۳, Humana Press, NJ, pp. ۱۴۱-۱۹۸.
- [۱۲] N.K. Shammam (۲۰۰۴). *Coagulation and flocculation*, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammam (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. ۳, Humana Press, NJ, pp. ۱۰۳-۱۴۰.

- [۱] Y. Sun, D. Lv, J. Zhou, X. Zhou, Z. Lou, S.A. Baig, X. Xu (۲۰۱۷) "Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: A comparative study", *Chemosphere*, ۱۸۵, ۴۵۲-۴۶۱.

- [۱۳] L.K. Wang, E.M. Fahey, Z.C. Wu (۲۰۰۴) *Dissolved air flotation*, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammam (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. ۳, Humana Press, NJ, pp. ۴۳۱-۵۰۰.
- [۱۴] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens (۲۰۰۴) "Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method", *Chemosphere*, ۵۶, ۹۱-۱۰۶.
- [۱۵] T.K. Tran, K.F. Chiu, C.Y. Lin, H.J. Leu (۲۰۱۷) "Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process", *International Journal of Hydrogen Energy*, ۴۲, ۲۷۷۴۱-۲۷۷۴۸.
- [۱۶] N. Saffaj, H. Loukili, S.A. Younssi, A. Albizane, M. Bouhria, M. Persin, A. Larbot (۲۰۰۴) "Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay", *Desalination*, ۱۶۸, ۳۰۱-۳۰۶.
- [۱۷] M. Zabihi, A. Ahmadpour, A. HaghghiAsl (۲۰۰۹) "Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell", *Journal of Hazardous Materials*, ۱۶۷, ۲۳۰-۲۳۶.
- [۱۸] M. Zabihi, A. HaghghiAsl, A. Ahmadpour (۲۰۱۰) "Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell", *Journal of Hazardous Materials*, ۱۷۴, ۲۵۱-۲۵۶.
- [۱۹] A. Ahmadpour, M. Zabihi, M. Tahmasbi, T. RohaniBastami (۲۰۱۰) "Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, ۱۸۲, ۵۵۲-۵۵۶.
- [۲۰] A. Ahmadpour, T. RohaniBastami, M. Tahmasbi, M. Zabihi (۲۰۱۲) "Rapid removal of heavy metals ions from aqueous solutions by low cost adsorbents", *International Journal of Global Environmental Issues*, ۱۲, ۳۱۸-۳۳۱.
- [۲۱] M.H. Fatehi, J. Shayegan, M. Zabihi, I. Goodarznia (۲۰۱۷) "Functionalized magnetic nanoparticles supported on activated carbon for adsorption of Pb(II) and Cr(VI) ions from saline solutions", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, ۵, ۱۷۵۴-۱۷۶۲.
- [۲۲] M. Pazouki, M. Zabihi, J. Shayegan, M.H. Fatehi (۲۰۱۸) "Mercury ion adsorption on AC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>-COOH from saline solutions: Experimental studies and artificial neural network modeling", *Korean Journal of Chemical Engineering*, ۳۵, ۶۷۱-۶۸۳.
- [۲۳] A. Ahmadpour, M. Zabihi, T. RohaniBastami, M. Tahmasbi, A. Ayati (۲۰۱۶) "Rapid removal of mercury ion (II) from aqueous solution by chemically activated eggplant hull adsorbent", *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, ۶, ۲۳۶-۲۴۰.
- [۲۴] R. Upadhyay, P.K. Pandey, Pardeep (۲۰۱۷) "Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) by zeolite in batch and column mode", *MaterialsToday: Proceedings*, ۴, ۱۰۵۰۴-۱۰۵۰۸.
- [۲۵] L.H. Velazquez-Jimenez, J.A. Arcibar-Orozco, J.R. Rangel-Mendez (۲۰۱۸) "Overview of As(V) adsorption on Zr-functionalized activated carbon for aqueous streams remediation", *Journal of Environmental Management*, ۲۱۲, ۱۲۱-۱۳۰.
- [۲۶] C.P. Johnston, M. Chrysochoou (۲۰۱۵) "Mechanisms of chromate adsorption on boehmite", *Journal of Hazardous Materials*, ۲۸۱, ۵۶-۶۳.
- [۲۷] B.N. Papas, J.L. Whitten (۲۰۱۶) "Adsorption of copper on a  $\gamma$ -alumina support", *Surface Science*, ۶۵۱, ۲۲-۲۷.
- [۲۸] Y. Ono, R. Futamura, Y. Hattori, T. Sakai, K. Kaneko (۲۰۱۷) "Adsorption-desorption mediated separation of low concentrated D<sub>2</sub>O from water with hydrophobic activated carbon fiber", *Journal of Colloid and Interface Science*, ۵۰۸, ۱۴-۱۷.
- [۲۹] J.H. Park, Y.S. Ok, S.H. Kim, J.S. Cho, J.S. Heoa, R.D. Delauned, D.C. Seo (۲۰۱۵) "Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions", *Chemosphere*, ۱۴۲, ۷۷-۸۳.
- [۳۰] X. Maa, S.T. Yang, H. Tang, Y. Liu, H. Wang (۲۰۱۵) "Competitive adsorption of heavy metal ions on carbon nanotubes and the desorption in simulated biofluids", *Journal of Colloid and Interface Science*, ۴۴۸, ۳۴۷-۳۵۵.
- [۳۱] F. Wang, Y. Pan, P. Cai, T. Guo, H. Xiao (۲۰۱۷) "Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent", *Bioresource Technology*, ۲۴۱, ۴۸۲-۴۹۰.
- [۳۲] D. Saha, S. Barakat, S.V. Bramer, K.A. Nelson, D.K. Hensley, J. Chen (۲۰۱۶) "Non-Competitive and Competitive Adsorption of Heavy Metals in Sulfur-functionalized Ordered Mesoporous Carbon", *ACS Applied Materials & Interfaces*, ۴۹, ۳۴۱۳۲-۳۴۱۴۲.
- [۳۳] A. Ahmadpour, D.D. Do (۱۹۹۷) "The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation", *Carbon*, ۳۵, ۱۷۲۳-۱۷۳۲.
- [۳۴] A. Ahmadpour, D.D. Do (۱۹۹۵) "Characterization of modified activated carbons: Equilibria and dynamics studies", *Carbon*, ۳۳, ۱۳۹۳-۱۳۹۸.
- [۳۵] M. Abbas, S. Kaddour, M. Trari (۲۰۱۴) "Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, ۲۰, ۷۴۵-۷۵۱.
- [۳۶] K. Chomiak, S. Gryglewicz, K. Kierzek, J. Machnikowski (۲۰۱۷) "Optimizing the properties of granular walnut-shell based KOH activated carbons for carbon dioxide adsorption", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, ۲۱, ۴۳۶-۴۴۳.
- [۳۷] A.M. de Yuso, B. Rubio, M.T. Izquierdo (۲۰۱۴) "Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons", *Fuel Processing Technology*, ۱۱۹, ۷۴-۸۰.
- [۳۸] I.P.P. Cansado, P.A.M. Mourão, J.A.F.L. Gomes, V. Almodôvar (۲۰۱۷) "Adsorption of MCPA, ۲,۴-D and diuron onto activated carbons from wood composites", *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, ۲۹, ۲۲۴-۲۲۸.
- [۳۹] S.A. Torrellas, R.G. Lovera, N. Escalona, C. Sepulveda, J.L. Sotelo, J. Garcia (۲۰۱۵) "Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, ۲۷۹, ۷۸۸-۷۹۸.
- [۴۰] D. Duranoglu, A.W. Trochimczuk, U. Beker (۲۰۱۰) "A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium(VI) sorbents", *Chemical Engineering Journal*, ۱۶۵, ۵۶-۶۳.
- [۴۱] T. Uysal, G. Duman, Y. Onal, I. Yasa, J. Yanik (۲۰۱۴) "Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, ۱۰۸, ۴۷-۵۵.
- [۴۲] N. El Hannafi, M.A. Boumakhla, T. Berrama, Z. Bendjama (۲۰۰۸) "Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimization", *Desalination*, ۲۲۳, ۲۶۴-۲۶۸.
- [۴۳] R.G. Saratalea, S.S. Sivapathana, W.J. Junga, H.Y. Kima, G.D. Sarataleb, D.S. Kim (۲۰۱۶) "Preparation of activated carbons from peach stone by H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> activation and its application for the removal of Acid Red ۱۸ and dye containing wastewater", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, ۵۱, ۱۶۴-۱۷۷.
- [۴۴] Ö. Gerçel, A. Özcan, A.S. Özcan, H.F. Gerçel (۲۰۰۹) "Capacity of Activated Carbon Derived from Peach Stones by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the Removal of Acid, Reactive, and Direct Dyes from Aqueous Solution", *Journal of Environmental Engineering*, ۱۳۵, ۳۳۳-۳۴۰.

## Competitive adsorption of three metal ions Cr (VI), Pb (II) and Hg (II) in the aqueous solutions over the magnetic activated carbon derived from peach stone

Mohammad Hossein Fatehi <sup>۱</sup>, Mohammad Zabihi <sup>۲</sup>, Jalal Shayegan <sup>۱,\*</sup>

<sup>۱</sup>. Chemical & Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>۲</sup>. Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology. Tabriz, Iran

### ABSTRACT

The aim of this present work is the synthesis of the functionalized magnetic activated carbon derived from peach stone for simultaneous removal of heavy metal ions from aqueous solutions. The various tests including XRD, BET, XRF, Boehm, VSM and FTIR were applied to characterize the prepared nano-adsorbent. The results showed the well dispersed spherical magnetite nanoparticles with size of ۲۰ nm were formed over the nano-adsorbent while the surface area was calculated to be ۳۲۵ m<sup>۲</sup>/g. The Designed experimental data by employing response surface method indicated that the adsorption temperature and pH have the synergic effect on the competitive adsorption of Pb (II), Cr (VI) and Hg (II) in the liquid phase. The maximum removal efficiencies were calculated to be ۹۱.۵, ۶۲.۰۵ and ۸۲.۷ for Pb (II), Cr (VI) and Hg (II) at the optimal operating conditions, respectively.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: November ۲۱, ۲۰۱۸

Received in revised form: January ۹, ۲۰۱۹

Accepted: March ۶, ۲۰۱۹

#### Key words:

Magnetic Activated Carbon Peach Stone

Adsorption

Pb (II)

Cr (VI)

Hg (II)

\* Corresponding author  
shayegan@sharif.edu

All right reserved.