

# تهیه ی نانو ساختار هسته - پوسته LDH@PS-MgAl برای حذف مؤثر آلودگی کروم (VI)

زاهد شمی\*<sup>+</sup>

گروه شیمی پلیمر، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

**چکیده:** سمیت و سرطان زایی آلودگی محیطی ناشی از وجود گونه های کروم به ویژه یون کروم (VI) به عنوان یک تهدید مهم برای سلامت جهان به حساب می آید. فناوری جذب به عنوان یک روش منعطف و ساده برای حذف آلودگی کروم با کارایی مؤثر در نظر گرفته می شود. در این میان رویکردهای سنتزی مبتنی بر فناوری نانو به خاطر ویژگی های ساختاری و کاربردی یگانه از اهمیت چشمگیری برخوردار می باشند. در این پژوهش از نانوذره های کروی پلی استایرن به عنوان بستر پلیمری و نانوصفحه های سه بعدی لایه ای هیبرید منیزیم-آلومینیوم هیدروکسید به عنوان جاذب استفاده شد. نخست به وسیله روش پلیمرشدن امولسیون، نانوذره های کروی پلی استایرن سنتز شدند. سپس در حضور محلول آبی نمک های منیزیم و آلومینیوم در شرایط سنتزی هیدروترمال، نانوساختارهای هسته - پوسته هیبریدی LDH@PS-MgAl تهیه شدند. ویژگی های ساختاری و ظاهری نانوساختار به وسیله روش های میکروسکوپی (SEM)، گرماسنجی (TGA) و طیف سنجی (IR-FT) بررسی شدند. کارایی جذب، همدمای جذب و سینتیک جذب این نانوساختارها برای حذف آلودگی یون کروم (VI) در مقیاس آزمایشگاهی ارزیابی شدند. نتیجه ها نشان دادند که براساس روش محاسباتی لانگمویر، بیشینه ظرفیت جذب آلودگی کروم (VI) برابر با ۷۶۵ میلی گرم بر گرم با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برابر با ۰٫۹۹۵۱ و همچنین بر اساس رابطه خطی سرعت شبه درجه دو، سرعت جذب (K) آلودگی کروم (VI) برابر با ۰٫۱۳۷۲ میلی گرم بر ساعت با ضریب همبستگی برابر با ۰٫۹۹۷۵ به دست آمد. همچنین، پایداری جاذب و کارایی دوباره جذب آلودگی به وسیله جاذب بازیابی شده ارزیابی شد که پس از چهار مرتبه استفاده دوباره، کاهش کارایی ناچیزی دیده شد.

**واژه های کلیدی:** حذف کروم (VI)؛ نانوذره های PS؛ نانوساختار هسته - پوسته؛ جاذب LDH@PS-MgAl.

**KEYWORDS:** Cr(IV) removing; PS nanoparticles; Core-Shell nanostructures; MgAl-LDH@PS.

## مقدمه

طبیعی دیگر مانند واکنش های آب و هوایی، انحلال های معدنی دیگر، فعالیت های زیستی و همچنین از طریق فعالیت های انسانی مانند صنایع تولیدی، کشاورزی، معدن و غیره وارد آب های آشامیدنی و منابع آبی زیرزمینی می شوند. مدت طولانی قرارگیری در برابر منابع آبی

آلودگی های ناشی از وجود گونه های بر پایه عنصر کروم به عنوان یکی از آلودگی های مضر زیست محیطی در نظر گرفته شده و اثرهای زیان بار آن ها سالانه میلیون ها نفر از مردم سراسر جهان را تحت تأثیر قرار می دهد. این مواد از طریق ترکیب با فرایندهای

+E-mail: z.shami@uok.ac.ir

\* عهده دار مکاتبات

لایه‌ای مانند نانوساختارهای خاک رس و هیدروکسیدهای دولایه‌ای فلزی<sup>۱</sup> به خاطر ظرفیت جذب بالای آن‌ها به طور گسترده رایج شده است [۱۲، ۱۳]. با این حال، بازیابی این جاذب‌های آلوده از پساب‌های تصفیه شده به دلیل ماهیت پودری و ذره‌ای آن‌ها سخت بوده و فرایند حذف آلودگی را پرهزینه خواهد کرد.

امروزه رویکردهای جذب و حذف آلودگی‌های آلی و معدنی موجود در آب‌ها و پساب‌های انسانی، صنعتی و کشاورزی براساس جاذب‌های پلیمری اهمیت زیادی پیدا کرده است که از مهم‌ترین برتری‌های این روش‌ها می‌توان به بهای پایین پلیمر، قابلیت جذب بالا و سرانجام سادگی بازیافت پلیمر دارای آلودگی از پساب‌های آلوده نام برد. با این حال، برای افزایش کارایی جذب بهینه‌گونه‌های آلوده موجود در پساب، پلیمرها یا باید به صورت ذاتی دارای گروه‌های عاملی ویژه مانند آمین‌ها، آمیدها، اسیدها و غیره باشند که بتوانند با آلودگی بر هم کنش کرده و آن را جذب نمایند یا این که بایستی سطح پلیمر را با عامل‌های مناسبی اصلاح کرد. ارزیابی پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهند که یکی از رویکردهای مؤثر برای حذف آلودگی‌های موجود در پساب‌ها تهیه چند سازه‌های پلیمری دارای نانوساختارهای معدنی می‌باشد [۳، ۱۴، ۱۵].

در این پژوهش، به منظور حذف بهینه آلودگی ناشی از گونه‌های کروم (VI) از نانو هیبرید پلی استایرن پوشیده شده با نانوساختار هیبرید منیزیم - آلومینیوم هیدروکسید (LDH@PS-MgAl)<sup>۲</sup> استفاده شد که افزون بر ظرفیت جذب مناسب، ارزان بوده و به آسانی قابل بازیافت می‌باشد. از روش تجاری پلیمر شدن امولسیون برای سنتز نانوذره‌های کروی پلی استایرن به عنوان بستر و سپس از رویکرد سنتزی هیدروترمال برای پوشش دهی نانوساختار هیبریدی لایه‌ای منیزیم - آلومینیوم هیدروکسید (LDH-MgAl) بر روی هسته پلی استایرن به منظور تهیه جاذب هسته - پوسته LDH@PS-MgAl استفاده شده است که از نظر اقتصادی ارزان می‌باشد (شکل ۱). روش‌های شناسایی SEM<sup>۳</sup>، TGA<sup>۴</sup> و IR-FT<sup>۵</sup> برای ارزیابی ویژگی‌های ساختاری استفاده شدند. نتیجه‌های ناشی از ارزیابی کارایی جذب، هم‌دما و سینتیک جذب آلودگی به وسیله جاذب با استفاده از طیف سنجی نور UV-Vis نشان داد که نانوساختار LDH@PS-MgAl می‌تواند جاذب مناسبی برای حذف آلودگی کروم (VI) در نظر گرفته شود.

آلوده شده با گونه‌های دارای عنصر کروم منجر به بروز تعداد زیادی بیماری خطرناک مانند سرطان ریه، پوست و غیره می‌شود [۱، ۲].

به طور عمده در آب طبیعی عنصر کروم معدنی به صورت یون کروم (VI) و یون کروم (III) وجود دارد. در مقایسه با گونه کروم (III)، ترکیب‌ها دارای یون کروم (VI) به‌خاطر برهم کنش قوی با پیکربندی پروتئین‌ها و در نتیجه اختلال بیش‌تر در سامانه زیستی، ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر سمیت بیش‌تری را نشان می‌دهند. همچنین، یون کروم (VI) در مقایسه با یون کروم (III) تحرک بیش‌تری دارد که حذف آن در محیط‌های آلوده را مشکل‌تر خواهد کرد [۱]. همچنین، به‌خاطر تمایل ضعیف یون کروم (VI) برای اتصال به سطوح جاذب، حذف گونه کروم (VI) نیز سخت‌تر خواهد بود. ترکیب‌ها بر پایه یون کروم (VI) به صورت گونه‌های  $\text{HCrO}_4^-$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{CrO}_4^{2-}$  به طور گسترده در پساب‌های به‌دست آمده از صنایع چرم سازی، صنایع سرامیک سازی، صنایع الکتروشیمیایی، صنایع رنگ، صنایع چوب و دیگر صنایع وجود دارد. سازمان جهانی بهداشت بیش‌ترین مقدار مجاز گونه کروم (VI) در منابع زیست محیطی را مقدار ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته است [۳]. رویکردهای گوناگونی برای کاهش و یا حذف گونه آلوده کننده کروم (VI) در منابع آبی و زیست محیطی گزارش شده است که از آن جمله می‌توان روش‌های رسوبی، انعقاد، کاهش الکتروشیمیایی، کاهش شیمیایی و کاهش فوتوکاتالیستی را نام برد. در این میان، رویکردهای حذف مبتنی بر فناوری نانو به دلیل ویژگی‌های ساختاری و کاربردی یگانه مواد جاذب نانو ساختار مانند هزینه پایین، ظرفیت جذب زیاد ناشی از بر هم کنش زیاد بین آلودگی و جاذب نانوساختار و همچنین ثبات کارایی از اهمیت ویژه‌ای در میان پژوهش‌های علمی و فناوری‌های کاربردی برخوردار است [۲]. نانوساختارهای هیبریدی پلیمر - ذره‌های معدنی به دلایل مساحت سطح ویژه زیاد، همگنی ساختاری و ویژگی‌های فیزیکی همراه با تمایل ناچیز برای انباشتگی ذره‌ها و کلوخه‌ای شدن توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳-۵].

طیف گسترده‌ای از نانوساختار جاذب کروم (VI) مانند آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، زیرکونیم اکسید ( $\text{ZrO}_2$ )، مس اکسید ( $\text{CuO}$ )، روی اکسید ( $\text{ZnO}$ )، نانوساختارهای کربنی و همچنین چندسازه‌های گوناگونی مانند گرافن/اکسید آهن برای حذف آلودگی کروم مبتنی بر فناوری جذب فیزیکی به کار گرفته شده‌اند [۴-۱۱]. به تازگی استفاده از سیلیکات‌های

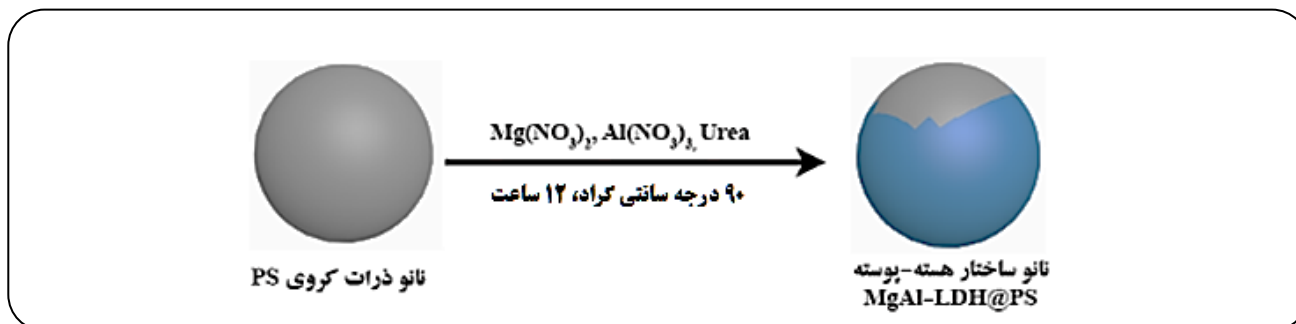
(۱) Layered Double Hydroxide

(۲) Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxide

(۳) Scanning Electron Microscopy.

(۴) Thermogravimetry Analysis

(۵) Fourier-Transform Infrared Spectroscopy



شکل ۱- شمای مربوط به تهیه نانو ساختار هسته - پوسته LDH@PS-MgAl از نانو ذره‌های پلی استایرن بر اساس روش سنتزی هیدروترمال.

## بخش تجربی

### مواد

همه مواد شیمیایی بدون خالص سازی بیش تر استفاده شدند. آب دو بار تقطیر شده برای تهیه محلول ها و سنتز فرآورده استفاده شد. مونومر استایرن از شرکت پتروشیمی پارس تهیه شد و سپس برای حذف ممانعت کننده پلیمری با عبور از ستون آلومینا  $(Al_2O_3)$  خالص سازی شد [۱۶]. اوره از پتروشیمی خراسان تهیه شد. خالص سازی اوره بر اساس روش تبلور دوباره در حلال اتانل و سپس سرد کردن سریع آن در دمای ۴- درجه برای تشکیل بلورهای سوزنی اوره روی جداره ظرف شیشه ای انجام شد [۱۷]. متانول از پتروشیمی زاگرس تهیه شد. اتانل، منیزیم نیترات ۶ آبه  $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، آلومینیوم نیترات ۱۰ آبه  $(Al(NO_3)_3 \cdot 10H_2O)$ ، سدیم هیدروکسید  $(NaOH)$ ، سدیم کلرید  $(NaCl)$ ، کلسیم فسفات  $(Ca_3(PO_4)_2)$ ، کلسیم کربنات  $(CaCO_3)$  و کلسیم سیلیکات  $(CaSiO_2)$ ، پتاسیم دی کرومات  $(K_2Cr_2O_7)$ ، به عنوان منبع آلودگی کروم (VI) و معرف دی فنیل هیدرازین (1, 2-Diphenylhydrazine) برای شناسایی کروم (VI) از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند. آغازگر آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل  $(Azobisisobutyronitrile, N, N)$  از شرکت شیمیایی آلدیچ خریداری شد و سپس بر اساس روش تبلور دوباره خالص سازی شد [۱۶].

### روش سنتز نانو ذره‌های کروی پلی استایرن

نانوذره‌های پلی استایرن بر اساس روش سنتزی پلیمرشدن امولسیون به صورت زیر تهیه شدند: نخست مقدار ۰/۰۵ گرم آغازگر آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل به مقدار ۵ گرم مونومر استایرن خالص سازی شده (بدون ممانعت کننده پلیمری شدن)

افزوده شد تا آغازگر در مونومر به طور کامل حل شود [۱۶]. سپس در دمای محیط و با هم زدن مغناطیسی، محلول به دست آمده به یک بالن ۳ دهانه ۱۰۰ میلی لیتری دارای ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر محیط افزوده شد. در این شرایط پس از تزریق گاز آرگون به درون بالن ۳ دهانه برای حذف کامل اکسیژن موجود در محیط واکنش برای مدت زمان ۲۰ دقیقه، دمای واکنش به ۷۵ درجه سلسیوس افزایش یافت و سپس در دمای ۷۵ درجه سلسیوس، واکنش مدت زمان ۷۲ ساعت نگه داشته شد تا یک محلول دو فاز شیری رنگ تشکیل شود که بیانگر تشکیل نانوذره‌های پلی استایرن می باشد. جامد سفید رنگ به دست آمده با سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و پس از چندین بار شستشوی پیوسته با آب دو بار تقطیر و اتانل برای حذف ناخالصی، در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آن خلا خشک شد [۱۵، ۱۷].

### سنتز نانو ساختار هسته - پوسته LDH@PS-MgAl

برای تهیه نانو ساختار هسته - پوسته LDH@PS-MgAl، به ظرف شیشه ای دارای ۲۰ میلی لیتر مخلوط آب اتانل با نسبت حجمی آب به الکل ۹ به ۱، مقدار ۱ گرم نانوذره‌های پلی استایرن افزوده شد. سپس برای پوشش دهی این نانوذرها با ساختارهای لایه ای هیبرید منیزیم و آلومینیوم، در شرایط هم زدن مقدار ۲۰ میلی لیتر محلولی آبی دارای نمک‌های منیزیم نیترات، آلومینیوم نیترات و بلورهای اوره به ترتیب با نسبت های مولی ۳ به ۱ به ۵ قطره قطره افزوده شد تا امولسیون یکنواختی تهیه شود. ظرف دارای مخلوط به دست آمده در درون اتوکلاو قرار گرفت و برای مدت زمان ۱۲ ساعت برای تشکیل ساختارهای لایه ای LDH-MgAl روی سطح نانوذره‌های پلی استایرن در درون آن در دمای ۹۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از سانتریفیوژ، چندین بار شستشوی پیوسته با آب و اتانل و سپس

استاندارد، از معرف شناسایی دی فنیل هیدرازین که به صورت اختصاصی برای شناسایی گونه های دارای کروم (VI) به کار می رود نیز استفاده شد [۳].

ظرفیت جذب آلودگی کروم (VI) با استفاده از جاذب LDH@PS-MgAl بر اساس معادله زیر محاسبه شد [۱۸]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن به ترتیب  $C_0$  و  $C_e$  بیانگر غلظت های اولیه و تعادلی آلودگی کروم (VI) بر حسب میلی گرم بر لیتر است.  $V$  حجم محلول دارای آلودگی کروم (VI) بر حسب لیتر و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم می باشد.  $Q_e$  بیانگر ظرفیت جذب تعادلی جاذب LDH@PS-MgAl بر حسب میلی گرم بر گرم می باشد.

کارایی حذف آلودگی کروم (VI) به وسیله جاذب LDH@PS-MgAl بر اساس معادله زیر محاسبه شد [۱۸]:

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

که در آن به ترتیب  $C_0$  و  $C_e$  بیانگر غلظت های اولیه و تعادلی آلودگی کروم (VI) بر حسب میلی گرم بر لیتر است.  $\%R$  بیانگر درصد جذب آلودگی کروم (VI) به وسیله ی جاذب LDH@PS-MgAl می باشد.

بر اساس معادله زیر، داده های همدمای جذب با معادله خطی لانگمویر<sup>۳</sup> بررسی شدند [۱۸]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_1} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

که در آن به ترتیب  $C_0$  و  $C_e$  بیانگر غلظت های اولیه و تعادلی آلودگی کروم (VI) بر حسب میلی گرم بر لیتر است. به ترتیب  $Q_e$ ،  $Q_{\max}$  و  $K_1$  بیانگر ظرفیت جذب تعادلی جاذب LDH@PS-MgAl بر حسب میلی گرم بر گرم، بیشینه ظرفیت تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم و انرژی جذب می باشد.

بر اساس معادله زیر، داده های سینتیکی جذب با معادله سینتیکی شبه درجه دوم<sup>۴</sup> بررسی شدند [۱۸]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

خشک کردن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس، جاذب هسته - پوسته LDH@PS-MgAl به دست آمد [۱۲].

### آزمایش جذب آلودگی کروم (VI)

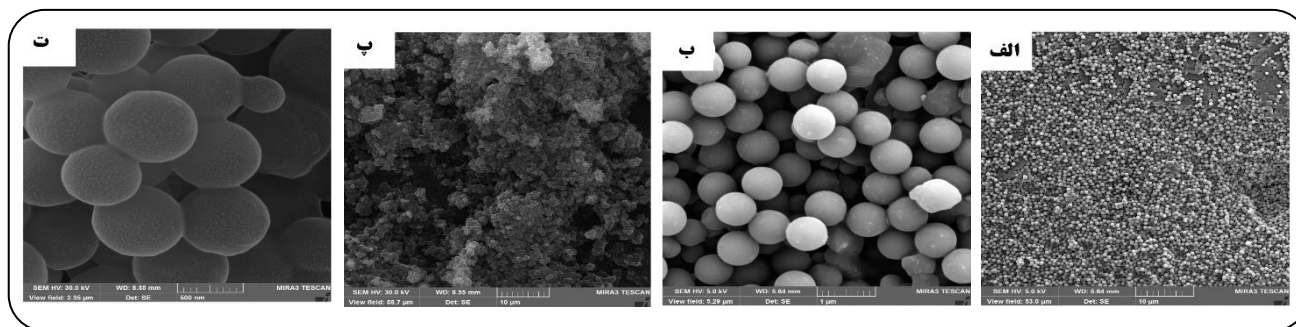
بر اساس روش بچ<sup>۱</sup>، به منظور تماس بهینه بین جاذب LDH@PS-MgAl و آلودگی کروم (VI) و مقدار جذب بیش تر آلودگی توسط جاذب، آزمایش های جذب در شرایط هم زدن یکنواخت به وسیله شیکر انجام شد. پتاسیم کرومات به عنوان منبع آلودگی کروم (VI) انتخاب شد. برای ارزیابی میزان جذب کروم (VI) توسط جاذب LDH@PS-MgAl، آزمایش های همدمای جذب و سینتیک جذب در مقدارهای pH در گستره ی ۱ الی ۶ انجام شد. مقدار ثابت جاذب LDH@PS-MgAl برابر با ۰/۴ گرم بر لیتر برای هر دو مطالعه همدمای جذب و سینتیک جذب استفاده شد. به طور کلی، مقدار ۴ میلی گرم جاذب LDH@PS-MgAl به ۱۰ میلی لیتر از محلول های آبی دارای غلظت های در گستره ی ۲۵ الی ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر از آلودگی کروم (VI) افزوده شد. سپس نمونه ها در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت در شرایط هم زدن قرار گرفتند تا به تعادل جذب برسند. pH محلول ها به وسیله ی محلول های HCl و NaOH با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم شد. برای بررسی اثر pH بر روی مقدار جذب آلودگی کروم (VI) توسط جاذب LDH@PS-MgAl، مقدار ۴ میلی گرم از جاذب LDH@PS-MgAl به ۱۰ میلی لیتر از نمونه های دارای ۵۰ میلی گرم بر لیتر از آلودگی کروم (VI) افزوده شد و سپس pH این محلول ها در گستره ی ۱ الی ۶ تنظیم شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در شرایط هم زدن قرار گرفتند تا به تعادل جذب برسند. تغییر نیافتن شدت پیک و مقدار جذب آلودگی کروم (VI) به دست آمده به وسیله طیف سنج UV-Vis بیانگر رسیدن واکنش به تعادل جذب بوده و این می رساند که در زمان های پس از زمان تعادل مقدار جذب با تغییر مقدار pH تغییر نخواهد کرد. سرانجام، جاذب به وسیله ی دستگاه سانتیفریوژ (۵۰۰۰ دور بر دقیقه برای مدت زمان ۵ دقیقه) از محلول جدا شده و بر اساس قانون بیر-لامبر (طول موج بیشینه ۳۵۰ نانومتر) غلظت آلودگی کروم (VI) موجود در نمونه به وسیله ی طیف سنج UV-Vis با ظرف کوارتز با ضخامت ۱ سانتی متر اندازه گیری شد. آزمایش های اندازه گیری غلظت بر اساس قانون بیر-لامبر<sup>۲</sup>، ۳ بار برای هر غلظت تکرار شد. برای تأیید بیش تر مقدار جذب آلودگی به وسیله ی جاذب، افزون بر روش

(۱) Batch

(۲) Beer-Lambert

(۳) Langmuir

(۴) Pseudo second-order kinetic



شکل ۲- تصویرهای SEM در بزرگنمایی‌های گوناگون مربوط به نانو ذره‌های PS (الف و ب) و مربوط به نانو ذره‌های هسته - پوسته LDH@PS-MgAl (ب و ت).

تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR, BRUKER, VECTOR 22) و آنالیز گرما وزن سنجی (1000, Germany.TGA, LINSEIS, STA PT) برای تعیین ساختار نمونه‌ها استفاده شدند. غلظت کروم (VI) موجود در نمونه‌ها به وسیله ی طیف سنجی UV-Vis (Unico S2150) بر اساس هر دو روش منحنی استاندارد و شناساگر دی فنیل هیدرازین تعیین شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### ویژگی‌های ظاهری و ساختاری

همان‌گونه که در تصویرهای SEM مربوط به شکل ۲-الف و -ج دیده می‌شود، نانوذره‌های پلی استایرن بدون پوشش هیبرید منیریم - آلومینیوم دارای سطوحی صاف با توزیع اندازه ذره‌ها در گستره ی ۴۰۰ الی ۷۰۰ نانومتر می‌باشد. با این حال، همان‌گونه که در تصویر شکل ۲- ب دیده می‌شود، زمانی که هیبرید منیزیم - آلومینیوم روی سطح پلی استایرن پوشش داده می‌شود، سطح صاف پلی استایرن به سطحی زبر و ناصاف تبدیل می‌شوند که بیانگر تشکیل نانو ساختار هسته - پوسته LDH@PS-MgAl می‌باشد.

زبری سطح دیده شده در نانو ساختار هیبریدی LDH@PS-MgAl در مقایسه با نانوذره‌های پلی استایرن پیشنهاد می‌کند که نانو ساختار LDH@PS-MgAl دارای مکان‌های فعال سطحی بیش‌تر بوده و بنابراین واند ویژگی‌های جذب مناسبی را ارائه دهد.

طیف سنجی IR-FT می‌تواند روشی مناسبی برای ارزیابی تشکیل نانو ساختارهای LDH@PS-MgAl در نظر گرفته شود. همان‌گونه که در طیف شکل ۳-الف دیده می‌شود نوارهای جذبی شاخص در عدد موجی  $3100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه های H=C حلقه آروماتیک، در عدد موجی  $1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه های وینیلی (-C=C-) پیکربندی پلی استایرن و در گستره‌ی عدد موجی  $900-690 \text{ cm}^{-1}$  نشانه‌ی تک استخلافی بودن

که در آن به ترتیب  $Q_e$ ،  $Q_t$  و  $K_2$  بیانگر ظرفیت جذب تعادلی جذب LDH@PS-MgAl بر حسب میلی گرم بر گرم، ظرفیت جذب جذب در زمان  $t$  (دقیقه) بر حسب میلی گرم بر گرم و سرعت جذب آلودگی به وسیله ی جذب بر حسب میلی گرم بر گرم دقیقه می‌باشد.

#### آزمایش واجذب آلودگی کروم (VI) از جذب LDH@PS-MgAl

با افزودن مقدار ۴ میلی گرم از جذب استفاده شده به ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های اسیدی (۰/۱ مولار از HCl) و بازی (۰/۱ مولار از NaOH) دارای آلودگی (در شرایط هم زدن به مدت ۲۴ ساعت) فرایند واجذب آلودگی کروم (VI) از جذب LDH@PS-MgAl انجام شد. پس از جداسازی جذب از محلول به وسیله‌ی سانتریفیوژ و سپس شستشوی آن با مقدار کافی آب مقطر، جذب دوباره برای حذف آلودگی کروم (VI) استفاده شد [۳].

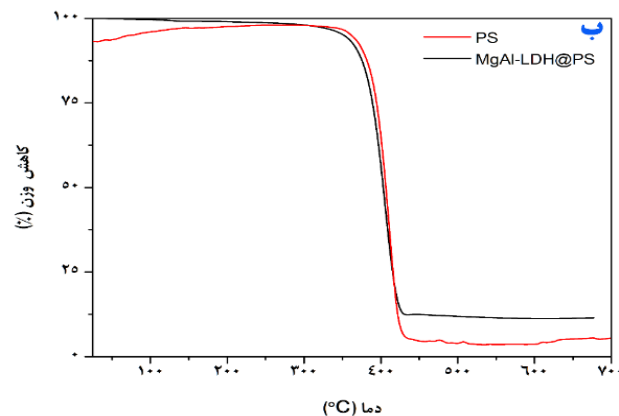
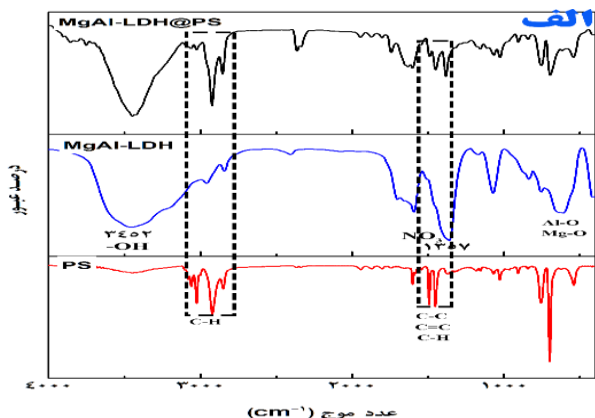
#### تعیین نقطه ییزوالکتریک (نقطه بار صفر)

مقدار ۴ میلی گرم از جذب LDH@PS-MgAl به تعدادی ظرف دارای ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار NaCl با pH در گستره‌ی ۱ تا ۱۲ افزوده شد. pH اولیه محلول‌ها به وسیله ی افزایش محلول‌های NaOH و HCl با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم شد. سپس برای رسیدن به تعادل، نمونه‌ها در دمای اتاق برای مدت زمان ۲۴ ساعت در شرایط هم زدن قرار گرفتند و سرانجام pH نمونه‌ها اندازه گیری شد. با رسم منحنی pH اولیه نسبت به تغییرهای pH، در pH برابر با صفر نقطه ییزوالکتریک جذب تعیین شد [۱۹].

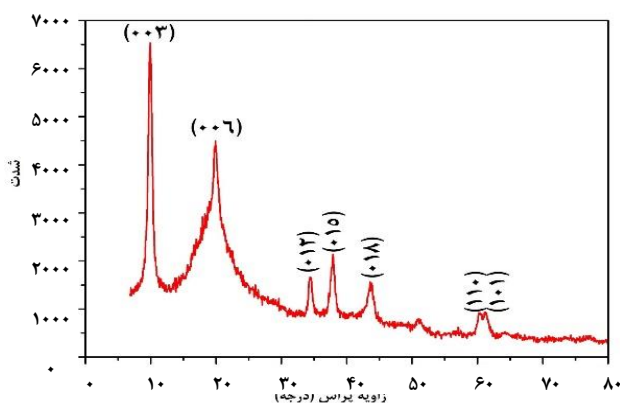
#### تجهیزهای مورد استفاده برای شناسایی و بررسی کارایی جذب LDH@PS-MgAl

برای بررسی ریخت شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, MIRA3 TESCAN) استفاده شد. طیف سنجی





شکل ۳- الف) طیف های IR-FT مربوط به نانوذره های PS، نانوذره های LDH\_MgAl و نانوذره های هسته - پوسته LDH@PS\_MgAl و ب) نمودار های TGA مربوطه به نانوذره های PS و نانوذره های هسته - پوسته LDH@PS\_MgAl.



شکل ۴ - الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختار هسته - پوسته LDH@PS\_MgAl

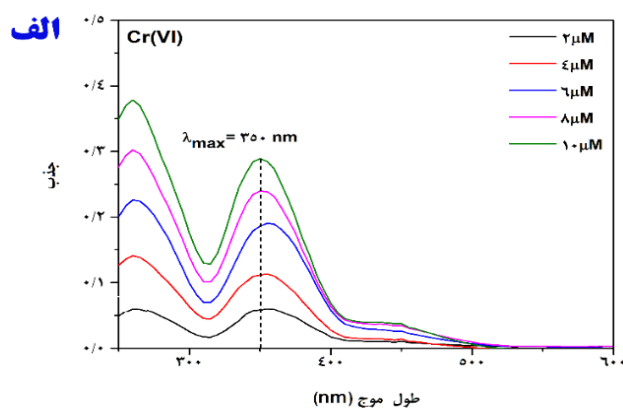
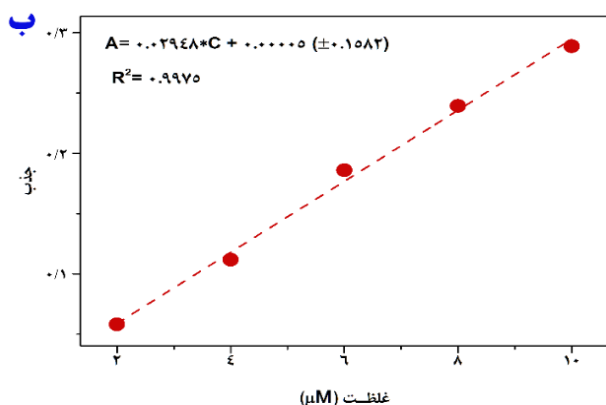
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره های LDH@PS\_MgAl را نشان می دهد. همان گونه که در شکل ۴ دیده می شود پیک های ظاهر شده در زاویه های پراش نزدیک به  $10^\circ$ ،  $19^\circ$ ،  $34^\circ$ ،  $38^\circ$ ،  $51^\circ$  و  $60^\circ$  به ترتیب مربوط به صفحه های بلوری  $(003)$ ،  $(006)$ ،  $(101)$ ،  $(110)$ ،  $(101)$  و  $(110)$  می باشد که به روشنی بیانگر تشکیل ساختار LDH\_MgAl خواهد بود. همچنین، شدت پیک های ظاهر شده در الگوی پراش پرتو ایکس بیانگر تشکیل ساختاری بلورین می باشد [۲۰].

### جذب آلودگی کروم (VI)

همان گونه که در طیف های طیف سنج UV-Vis شکل ۵ - الف دیده می شود، تعیین غلظت آلودگی کروم (VI) بر اساس پایش طیف UV-Vis (رسم منحنی واسنجی) نمونه های با غلظت های

حلقه آروماتیک بوده که همگی تأییدی بر تشکیل نانو ساختار پلی استایرن می باشند. در طیف IR-FT مربوط به نانو ساختار LDH\_MgAl، نوار پهن جذبی در گستره ی عدد موجی  $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن گروه های OH- هستند که با پیوند هیدروژنی با ساختار منیزیم - آلومینیوم متصل شده اند (OH-Mg/Al). نوار جذبی مربوط به ارتعاش لرزشی گروه OH- در عدد موجی حدود  $1628 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود. نوارهای ارتعاشی ظاهر شده در گستره ی عدد موجی  $400-800 \text{ cm}^{-1}$  مربوطه به اتصال های O-Mg، O-Al، Mg-O-Mg، Al-O-Al می باشند. وجود نوارهای جذبی مربوط به گروه  $\text{NO}_3^-$  در عدد موجی  $1387 \text{ cm}^{-1}$  تأییدی بر تشکیل نانوساختار LDH\_MgAl می باشد. همان گونه که به روشنی در طیف IR-FT شکل ۳ دیده می شود، ترکیبی از نوارهای شاخص جذبی مربوط به پلی استایرن و ساختار هیبریدی منیزیم - آلومینیوم دیده می شود که بیانگر تشکیل نانوساختار هسته - پوسته LDH@PS MgAl می باشد.

همچنین منحنی های به دست آمده از TGA نمونه های نانو ذره های پلی استایرن و نانو ساختار هسته - پوسته LDH@PS\_MgAl دیده شده در شکل ۳ - ب بیانگر تشکیل این نانوساختارها می باشد. مقدار باقیمانده حدود ۱۳ درصد در گستره ی دمایی ۴۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس مربوط به باقی مانده معدنی ناشی از وجود منیزیم و آلومینیوم می باشد. همچنین، پایداری گرمایی این نانو ساختارها تا گستره ی دمایی حدود ۲۸۵ درجه سلسیوس (دمایی شروع تخریب) کارایی این نانو ساختارها را برای استفاده در این گستره ی دمایی تأیید می کند.

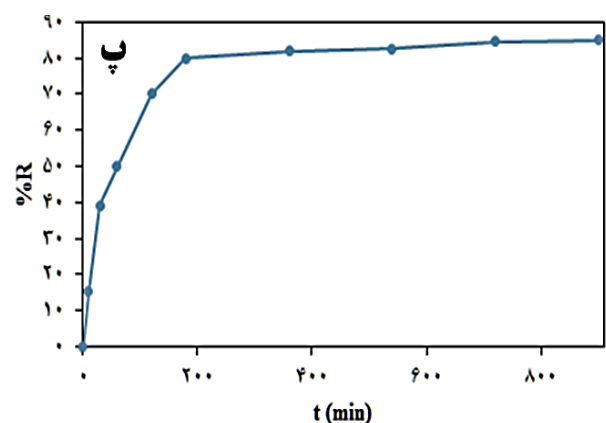
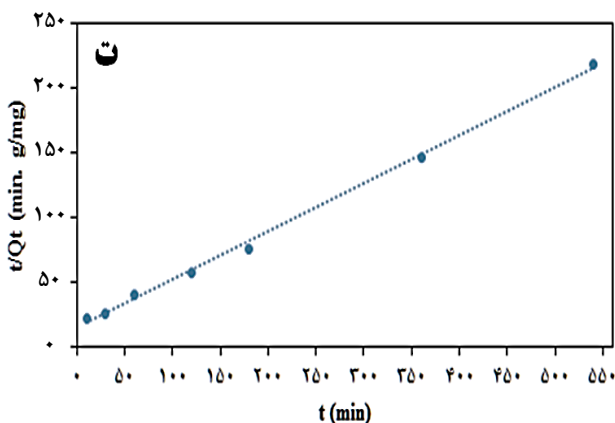
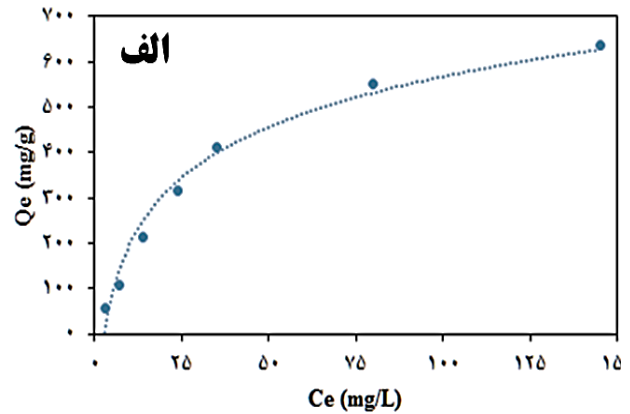
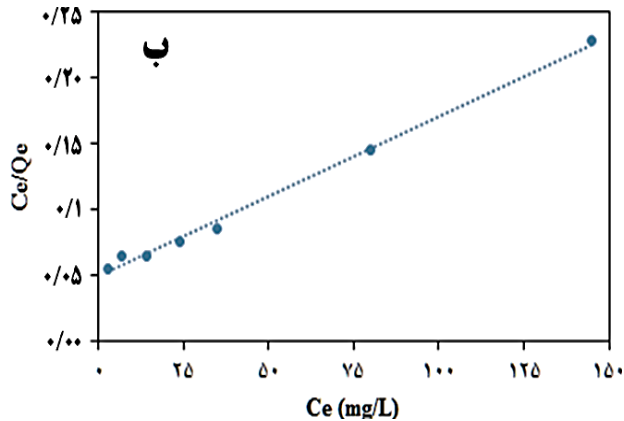


شکل ۵ - الف) طیف های UV-Vis مربوط به منحنی واسنجی برای غلظت‌های گوناگون کروم (VI) در بیشینه طول موج ۳۵۰ نانومتر و ب) معادله خطی مربوط به منحنی واسنجی برای محاسبه غلظت نمونه های مجهول از روی مقدار جذب نمونه.

نشان می دهد که می تواند ناشی از توزیع یکنواخت LDH-MgAl روی سطح نانوذرت کروی PS باشد که در مقایسه با نمونه LDH-MgAl از تمایل به تجمع ذره‌ها و کلوخه‌ای شدن کمتری برخوردار می باشد. برای ارزیابی تأثیر مقدار جذب بر روی کارایی جذب برای حذف آلودگی کروم (VI)، مقدارهای کمتر و بیش‌تر از مقدار بهینه ۰/۴ گرم بر لیتر جذب یعنی مقدارهای ۰/۰۵ گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم بر لیتر، ۰/۳ گرم بر لیتر و ۰/۶ گرم بر لیتر جذب در شرایط یکسان بالا نیز استفاده شد. ارزیابی منحنی های جذب توسط هر دو روش استاندارد و استفاده از معرف دی فنیل هیدرازین تأیید کرد که بیش‌ترین کارایی حذف آلودگی جذب برای مقدار ۰/۴ گرم بر لیتر جذب به دست می آید. همچنین، رفتار هم‌دما (ایزوترم) جذب تعادلی جذب LDH@PS-MgAl در گستره‌ی ۲۵ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر آلودگی کروم ارزیابی شد. با فرض جذب کروم بر اساس سازوکار لانگمویر (جذب تک لایه)، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که رفتار هم‌دمای جذب تعادلی لانگمویر با داده‌های آزمایشگاهی انطباق کامل داشته (با ضریب  $R^2$  برابر با ۰/۹۹۵۱) و مقدار بیشینه ظرفیت جذب ( $Q_m$ ) برابر با ۷۶۵ میلی گرم بر گرم به دست می‌آید (شکل ۶ - ب).

برای ارزیابی کارایی جذب آلودگی کروم (VI) به وسیله‌ی جذب LDH@PS-MgAl مطالعه‌ی سینتیکی نیز انجام شد. شکل ۶ - پ منحنی وابستگی زمانی جذب آلودگی کروم (VI) را نشان می‌دهد که بیانگر حذف بیش‌تر از ۸۰ درصد کروم برای مدت زمان ۲۴ ساعت می باشد. با این حال، در مقایسه با جذب LDH@PS-MgAl ساختار LDH-MgAl پس از گذشت زمان ۲۴ ساعت، تنها مقدار ۶۵ درصد حذف کروم را نشان می‌دهد. مقایسه داده‌های

۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر در گستره‌ی طول موج ۲۰۰ الی ۷۰۰ نانومتر و سپس محاسبه معادله خطی درجه اول جذب کروم (VI) نسبت به غلظت کروم (VI) در طول موج بیشینه ۳۵۰ نانومتر می باشد (شکل ۵ - ب). پارامتر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برابر با ۰/۹۹۷۵ بیانگر دقت بالای روش برای تعیین غلظت کروم (VI) موجود در نمونه های مجهول می باشد. در این معادله (A) مقدار جذبی است که طیف سنج UV-Vis برای نمونه مورد نظر در طول موج بیشینه ۳۵۰ نانومتر نشان می‌دهد که با جایگزین کردن مقدار جذب به دست آمده به وسیله‌ی طیف سنج UV-Vis در معادله خطی درجه اول غلظت آلودگی کروم (VI) موجود در نمونه‌ها به دست خواهد آمد. به عبارتی دیگر برای هر نمونه مورد نظر، پارامتر C بیانگر غلظت کروم جذب نشده به وسیله‌ی جذب می باشد. هم خوانی داده‌های جذبی بر اساس رسم منحنی استاندارد با روش استفاده از شناساگر دی فنیل هیدرازین تأییدی بر اطمینان از نتیجه‌های جذبی در این پژوهش می باشد. کارایی جذب آلودگی کروم (VI) به وسیله‌ی جذب LDH@PS-MgAl (۴ میلی گرم جذب بر ۱۰ میلی لیتر محلول دارای آلودگی کروم) برای نمونه‌های دارای آلودگی کروم (VI) با مقدارهای در گستره‌ی ۲۵ الی ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شد (شکل ۶ - الف). برای نمونه، برای غلظت اولیه ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر آلودگی کروم (VI)، کارایی جذب آلودگی به وسیله‌ی جذب LDH@PS-MgAl برابر با ۶۳۷ میلی گرم بر گرم می باشد. در حالی که نمونه PS به عنوان نمونه مرجع ظرفیت جذب برابر با ۴۵ میلی گرم بر گرم را نشان می‌دهد. با این حال، ظرفیت جذب برای نمونه LDH-MgAl برابر با ۶۰۵ میلی گرم بر گرم می باشد. در مقایسه با نمونه LDH-MgAl، جذب هسته پوسته LDH@PS-MgAl ظرفیت جذب بیش‌تری را



شکل ۶- الف) کارایی جذب آلودگی کروم (VI) به وسیله ی جاذب LDH@PS-MgAl (ب) سازوکار هم‌دما جاذب نانوساختار LDH@PS-MgAl براساس معادله لانگمویر، پ) وابستگی کارایی حذف آلودگی کروم (VI) نسبت به زمان و ت) سازوکار سینتیک جاذب نانوساختار LDH@PS-MgAl براساس معادله سرعت شبه درجه دوم.

دستیابی به شرایط بهینه جاذب تعیین نقطه پیزوالکتریک<sup>۱</sup> جاذب دارای اهمیت می‌باشد. برای تعیین نقطه پیزوالکتریک جاذب، مقدار ۴ میلی گرم از جاذب LDH@PS-MgAl به ظرف‌هایی دارای ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار NaCl با pH در گستره‌ی ۱ تا ۱۲ افزوده شد. pH اولیه محلول‌ها به وسیله افزایش محلول‌های NaOH و HCl با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم شد. سپس برای رسیدن به تعادل، نمونه‌ها در دمای اتاق برای مدت زمان ۲۴ ساعت در شرایط هم‌زدن قرار گرفتند و سرانجام pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های موجود در شکل ۷- الف نشان می‌دهد که نقطه پیزوالکتریک جاذب LDH@PS-MgAl برابر با ۵/۲ می‌باشد که در مقایسه با نمونه LDH-MgAl یا نمونه PS به ترتیب با نقطه پیزوالکتریک برابر با ۵/۷ و ۳/۸ بالاتر است. این نشان می‌دهد که در مقدارهای pH بیش‌تر از ۵/۲، سطح جاذب LDH@PS-MgAl دارای بار منفی می‌باشد. بنابراین، جاذب LDH@PS-MgAl برای

آزمایشگاهی با رابطه سینتیکی شبه درجه ۲، نشان می‌دهد که سازوکار فرایند جذب کروم (VI) توسط جاذب LDH@PS-MgAl یک فرایند فیزیکی - شیمیایی است که براساس رابطه لانگمویر به‌طور عمده در سطح نانو ساختار اتفاق می‌افتد (شکل ۶ - ت). ظرفیت جذب پایین ذره‌های خالص PS تأییدی بر این ادعا می‌باشد که نشان می‌دهد در ساختارهای هسته - پوسته LDH@PS-MgAl فرایند جذب آلودگی کروم به‌طور عمده در لایه سطحی توسط بخش LDH-MgAl صورت گرفته و هسته‌ی درونی PS نقش ناچیزی را در فرایند جذب کروم بازی می‌کند.

#### تأثیر pH محلول روی فرایند جذب آلودگی کروم (VI)

تنظیم pH محیط به عنوان یکی از پارامترهای مؤثر در کارایی جذب آلودگی به وسیله ی جاذب در نظر گرفته می‌شود. برای درک بیش‌تر وابستگی بارهای سطحی جاذب به pH محیط و در نتیجه

(۱) Piezoelectric point



جدول ۱- مقایسه نتیجه‌های این پژوهش با مطالعه‌ها گزارش شده.

نمونه جاذب	بهینه pH	ظرفیت حذف (میلی گرم بر گرم)	مراجعه
PAN@MCNTs	۲	۵۵٫۵	۲۱
PAN@r-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲	۱۹۵٫۷	۲۲
MP@ZIF-8	۵	۱۳۶٫۵۶	۲۳
PAN@PS	۶	۲۳۱٫۵	۳
Activated C@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۶	۶۳٫۲	۲۴
HMS	۷	۱۱۳	۲۵
PPy@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	۳	۳۰۳	۲۶
CS.PELGO @ GMF	۴٫۵	۴۳۲	۱
MgALLDH@PS	۴-۵	۷۶۵	این پژوهش

### تأثیر گونه‌های آنیونی مزاحم روی فرایند جذب آلودگی کروم (VI)

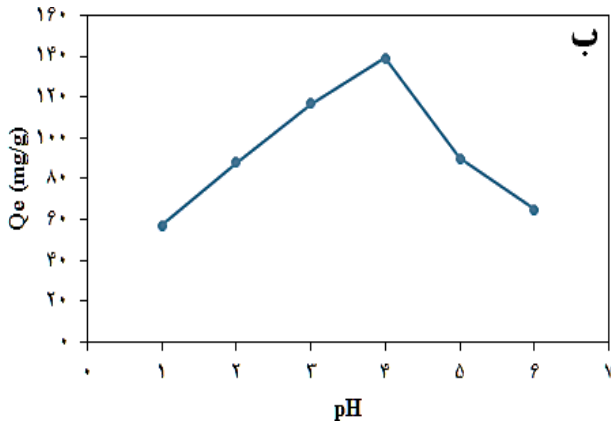
کارایی جذب آلودگی یون کروم (VI) به وسیله‌ی نانوساختار LDH@PS.MgAl در حضور آنیون‌های مزاحم که به صورت طبیعی در آب‌های زیر زمینی وجود دارند بررسی شد. بر اساس غلظت واقعی یون‌های مزاحم در آب‌های زیر زمینی، در این مطالعه غلظت اولیه ۱ میلی گرم بر لیتر برای هر یک از آنیون‌های مزاحم کلرید (Cl<sup>-</sup>)، کربنات (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)، فسفات (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) و سیلیکات (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) در نظر گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حضور هر یک از آنیون‌های مزاحم کلرید، کربنات، فسفات و سیلیکات با غلظت اولیه ۱ میلی گرم بر لیتر در ۱۰ میلی لیتر از محلول آبی دارای ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر از آلودگی کروم (VI) باعث می‌شود که ظرفیت جذب آلودگی به وسیله جاذب LDH@PS.MgAl به ترتیب به مقدارهای ۲۸٫۳، ۲۷٫۹، ۲۹٫۵ و ۲۴٫۹ درصد کاهش یابد.

این نتیجه‌ها نشان می‌دهد در حضور این آنیون‌های مزاحم، ظرفیت جذب آلودگی کروم (VI) کم‌تر از ۳۰ درصد خواهد شد که می‌تواند از رقابت این آنیون‌ها برای اشغال مکان‌های سطحی جاذب ناشی شود. همچنین، نتیجه‌ها نشان می‌دهد زمانی که همه آنیون‌های مزاحم هم‌زمان در محلول دارای آلودگی یون کروم (VI) وجود دارند ظرفیت جذب آلودگی به وسیله جاذب به مقدار چشمگیری کاهش می‌یابد که رفتار همانندی با پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد [۱۴].

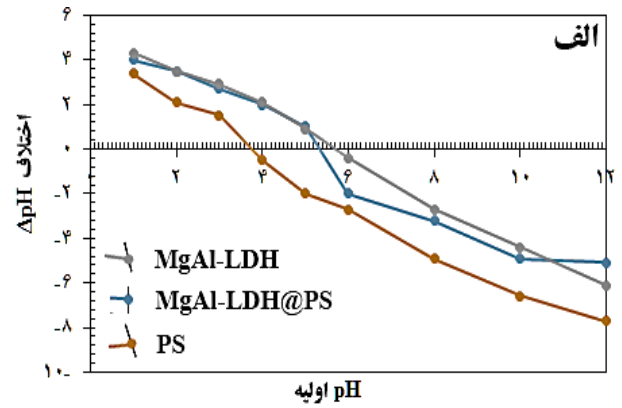
حذف گونه‌های کروم دارای بار مثبت مانند Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> مناسب است و در حالی که در این شرایط گونه کروم دارای بار منفی (HCrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>) روی سطح جاذب جذب نخواهند شد.

برای مقدارهای pH کم‌تر از ۵٫۲ شرایط جذب متفاوتی حاکم خواهد شد. در این گستره‌ی pH (مقدارهای pH کم‌تر از ۵٫۲) سطح جاذب LDH@PS-MgAl دارای بار مثبت بوده و بنابر این شرایط برای جذب گونه کروم دارای بار منفی بهینه خواهد بود. بر این اساس ظرفیت جذب آلودگی کروم (VI) به وسیله‌ی جاذب LDH@PS.MgAl در مقدارهای pH پایین‌تر از نقطه پیزوالکتریک بررسی می‌شود.

همان‌گونه در شکل ۷ - ب دیده می‌شود در مقدارهای pH در گستره‌ی ۳ تا ۴، کارایی جذب آلودگی کروم توسط جاذب LDH@PS.MgAl بهینه است که این می‌تواند ناشی از حضور غالب گونه‌های آنیونی <sup>1-</sup>HCrO<sub>4</sub> و <sup>2-</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> باشد که به آسانی به وسیله جاذب LDH@PS.MgAl با بار سطحی مثبت جذب خواهند شد (جدول ۱). با این حال، برای مقدارهای pH کم‌تر از ۱، جاذب با یون H<sup>+</sup> برای جذب گونه‌های آنیونی کروم رقابت می‌کند که در این حالت منجر به کاهش کروم (VI) به کروم (III) و تشکیل گونه غالب کاتیونی Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> می‌شود که باعث می‌شود در این شرایط مقدار جذب کروم کم‌تری توسط جاذب دیده شود (شکل ۷ - ب) [۱۴].



شکل ۷ - الف) تعیین نقطه پیژوالکتریک نانو ساختارها و ب) وابستگی کارایی جذب آلودگی کروم (VI) به وسیله ی جاذب LDH@PS-MgAl به مقدار pH.

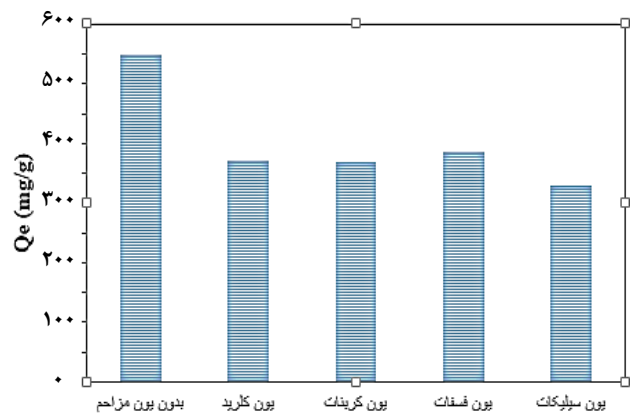


بر هم کنش قوی بین جاذب LDH@PS-MgAl و یون کروم (VI) می باشد [۲۷].

رفتار بازیابی نانوساختار LDH@PS-MgAl برای آلودگی کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر پس از مدت زمان ۲۴ ساعت انجام شد. برای بازیابی جاذب از محلول های NaOH و HCl با غلظت یکسان ۰/۱ مولار تحت هم زدن پیوسته برای مدت زمان ۲۴ ساعت استفاده شد. بعد از پایان زمان ماند جاذب LDH@PS-MgAl در محلول های بازیابی NaOH و HCl، جاذب به وسیله ی سانتریفیوژ از محیط جدا شد و بعد از چندین بار شستشو به وسیله آب دو بار تقطیر در دمای ۵۰ درجه در آن خلا برای مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد. ظرفیت جذب دوباره آلودگی کروم (VI) با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر به وسیله جاذب LDH@PS-MgAl بازیابی شده برای دوره های دوم، سوم و چهارم به ترتیب برابر با ۱۰۵، ۱۰۱ و ۹۷ میلی گرم بر گرم می باشد که در مقایسه با جاذب اولیه رفتار جذب آلودگی قابل پذیرشی را نشان می دهد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، به منظور حذف بهینه آلودگی ناشی از گونه های کروم (VI) از نانو هیبرید پلی استایرن پوشیده شده با نانوساختار هیبرید منیزیم آلومینیوم هیدروکسید (LDH@PS-MgAl) استفاده شد. از روش سنتزی پلیمر شدن امولسیون برای سنتز نانوذره های کروم (VI) پلی استایرن به عنوان بستر و سپس از رویکرد سنتزی هیدروترمال برای پوشش دهی نانوساختار هیبریدی لایه ای منیزیم - آلومینیوم هیدروکسید (LDH-MgAl) بر روی هسته پلی استایرن به منظور



شکل ۸ - تأثیر رقابت آنیون های مزاحم روی کارایی جذب آلودگی کروم (VI) به وسیله ی جاذب LDH@PS-MgAl.

### واجذب آلودگی کروم (VI) از جاذب LDH@PS-MgAl

برای تأیید پایداری نانوساختارهای LDH@PS-MgAl به عنوان جاذب، آزمایش واجذب انجام شد. بررسی کارایی واجذب جاذب LDH@PS-MgAl براساس روش آرایه شده توسط پایین و همکاران<sup>۱</sup> در آب خالص انجام شد. پس از جذب یون کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، نانو ساختارهای LDH@PS-MgAl در آب خالص پراکنده شدند. پس از هم زدن پیوسته به وسیله شیکر با سرعت ۲۰ رادیان بر ثانیه برای مدت زمان ۲۴ ساعت در محیط نیتروژن، جاذب LDH@PS-MgAl به وسیله دستگاه سانتریفیوژ از محلول جدا شد و سپس غلظت کروم (VI) موجود در محیط اندازه گیری شد. نتیجه آنالیز نشان داد که پی از ۲۴ ساعت تنها ۲/۳ درصد از کروم جذب شده به وسیله جاذب در آب خالص آزاد می شود که می تواند بیانگر

(۱) Payne et al

جذب (K) آلودگی کروم (VI) برابر با ۰/۱۳۷۲ میلی‌گرم بر ساعت با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹۷۵ به دست می‌آیند. همچنین، پایداری جاذب و کارایی دوباره جذب آلودگی به وسیله جاذب بازیابی شده ارزیابی شد که پس از چهار مرتبه استفاده دوباره، کاهش کارایی ناچیزی دیده شد.

تهیه جاذب هسته - پوسته LDH@PS-MgAl استفاده شد. روش‌های شناسایی SEM، TGA و IR-FT برای ارزیابی ویژگی‌های ساختاری استفاده شدند. کارایی جذب، همدمای جذب و سینتیک جذب این نانوساختارها برای حذف آلودگی یون کروم (VI) در مقیاس آزمایشگاهی ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان دادند که براساس روش محاسباتی لانگمویر، بیشینه ظرفیت جذب آلودگی کروم (VI) برابر با ۷۶۵ میلی‌گرم بر گرم با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برابر با ۰/۹۹۵۱ و همچنین بر اساس رابطه خطی سرعت شبه درجه دو، سرعت

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۵/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۱۳

## مراجع

- [1] Bandara P.C., Nadres E.T., Rodrigues D.F., [Use of Response Surface Methodology To Develop and Optimize the Composition of a Chitosan–Polyethyleneimine–Graphene Oxide Nanocomposite Membrane Coating to More Effectively Remove Cr\(VI\) and Cu\(II\) from Water](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**: 17784-17795 (2019).
- [2] Atkinson A.J., Apul O.G., Schneider O., Garcia-Segura S., Westerhoff P., [Nanobubble Technologies Offer Opportunities to Improve Water Treatment](#), *Acc Chem. Res.*, **52**: 1196-1205 (2019).
- [3] Ding J., Pu L., Wang Y., Wu B., Yu A., Zhang X., Pan B., Zhang Q., Gao G., [Adsorption and Reduction of Cr\(VI\) Together with Cr\(III\) Sequestration by Polyaniline Confined in Pores of Polystyrene Beads](#), *Environ Sci Technol.*, **52**: 12602-12611 (2018).
- [4] Chen L., Song Z., Wang X., Prikhodko S.V., Hu J., Kodambaka S., Richards R., [Three-Dimensional Morphology Control During Wet Chemical Synthesis of Porous Chromium Oxide Spheres](#), *ACS Appl Mater Interfaces*, **1**: 1931-1937 (2009).
- [5] Wang M.-L., Jiang T.-T., Lu Y., Liu H.-J., Chen Y., [Gold Nanoparticles Immobilized in Hyperbranched Polyethyleneimine Modified Polyacrylonitrile Fiber as Highly Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol](#), *J. Mater. Chem. A.*, **1**: 5923-5933 (2013).
- [6] Shirzad-Siboni M., Farrokhi M., Darvishi Cheshmeh Soltani R., Khataee A., Tajassosi S., [Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium over ZnO Nanorods Immobilized on Kaolin](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**: 1079-1087 (2014).
- [7] Musorrafiti M.J., Konek C.T., Hayes P.L., Geiger F.M. [Interaction of Chromium\(VI\) with the  \$\alpha\$ -Aluminum Oxide–Water Interface](#), *J. Phys. Chem C.*, **112**: 2032-2039 (2008).
- [8] Nagaraj A., Munusamy M.A., Al-Arfaj A.A., Rajan M., [Functional Ionic Liquid-Capped Graphene Quantum Dots for Chromium Removal from Chromium Contaminated Water](#), *JCED.*, **64**: 651-667 (2019).

- [۹] عبدالشاهی نژاد، سارا؛ برقی، سید مهدی؛ سیدی، مجتبی؛ حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره های فریت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۴: ۲۹ تا ۳۷ (۱۳۹۴).
- [10] Taavoni-Gilan A., Taheri-Nassaj E., Shamsipur M., [Synthesis of Nanostructured Titania/Zirconia Membrane and Investigation of Its Physical Separation and Photocatalytic Properties in Treatment of Textile Industries Wastewater](#), *JICS*, **15**: 2759-2769 (2018).
- [۱۱] عبدی زاده، منا؛ آذری، احمد؛ بهینه‌سازی پارامترهای جذب همزمان کروم (III) و مس (II) از پساب به‌وسیله کیتوزان با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۶: ۱۱۵۴ تا ۱۳۴ (۱۳۹۶).
- [12] Shami Z., Amininasab S.M., Shakeri P., [Structure-Property Relationships of Nanosheeted 3D Hierarchical Roughness MgAl-Layered Double Hydroxide Branched to an Electrospun Porous Nanomembrane: A Superior Oil-Removing Nanofabric](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 28964-28973 (2016).
- [13] Abdolmohammad-Zadeh H., Ghorbani E., Talleb Z., [Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxide as a Nano-Sorbent For Removal of Reactive Yellow 84 Dye From Textile Wastewater Effluents](#), *JICS*, **10**: 1103-1112 (2013).
- [14] Zhao R., Li X., Sun B., Li Y., Li Y., Yang R., Wang C., [Branched Polyethylenimine Grafted Electrospun Polyacrylonitrile Fiber Membrane: A Novel and Effective Adsorbent for Cr\(vi\) Remediation in Wastewater](#), *J Mater Chem A*, **5**: 1133-1144 (2017).
- [15] Shami Z., Delbina S., Amininasab S.M., [Wool-Like Fibrous Nonwoven Mesh with Ethanol-Triggered Transition between Antiwater and Antioil Superwetting States for Immiscible and Emulsified Light Oil-Water Separation](#). *Langmuir*, **35**: 10491-10505 (2019).
- [16] Ju-Mei L., Wan-Fu M., Chuan W., Jia G., Jun H., Chang-Chun W., [Poly\(styrene-co-acrylic acid\) Core and Silver Nanoparticle/silica Shell Composite Microspheres as High Performance Surface-Enhanced Raman Spectroscopy \(SERS\) Substrate and Molecular Barcode Label](#), *J. Mat. Chem. A*, **21**: 5992-5998 (2011).
- [17] Qing H., Zhihua Ch., Bing W., Huimin Zh., Liangti Q., [Significant Enhancement of Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution by Structure Regulation of Carbon Nitrides](#), *ACS Nano*, **12**: 5221-5227 (2018).
- [18] Shami Z., Gharloghi A., Amininasab S.M., [Multifunctional pH-Switched Superwetting Copolymer Nanotextile: Surface Engineered toward on-Demand Light Oil-Water Separation on Superhydrophilic-Underwater Low-Adhesive Superoleophobic Nonwoven Mesh](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**: 8917-8930 (2019).
- [19] Shami Z., Sharifi-Sanjani N., Khoe S., Faridi-Majidi R., [Triple Axial Coelectrospun Multifunctional Double-Shell TiO<sub>2</sub>@ZnO Carbon Hollow Nanofibrous Mat Transformed to C-Attached TiO<sub>2</sub> Brush-Like Nanotube Arrays: An Mo<sup>6+</sup> Adsorbent Nonwoven Mat](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**: 14963-14973 (2014).

- [20] Purwajanti S., Zhang H., Huang X., Song H., Yang Y., Zhang J., Niu Y., Meka A.K., Noonan O., Yu C., [Mesoporous Magnesium Oxide Hollow Spheres as Superior Arsenite Adsorbent: Synthesis and Adsorption Behavior](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 25306-25312 (2016).
- [21] Kumar R., Ansari M.O., Barakat M.A., [DBSA Doped Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite for High Efficiency Removal of Cr\(VI\) from Aqueous Solution](#), *Chem. Eng. J.*, **228**: 748-755(2013).
- [22] Chávez-Guajardo A.E., Medina-Llamas J.C., Maqueira L., Andrade C.A.S., Alves K.G.B., Melo C.P.D., [Efficient Removal of Cr\(VI\) and Cu\(II\) Ions from Aqueous Media by Use of Polypyrrole/Maghemite and Polyaniline/Maghemite Magnetic Nanocomposites](#), *Chem. Eng. J.*, **281**: 826-836 (2015).
- [23] Zhu K., Chen C., Xu H., Gao Y., Tan X., Alsaedi A., Hayat T., [Cr\(VI\) Reduction and Immobilization by Core-Double-Shell Structured Magnetic Polydopamine@Zeolitic Idazolate Frameworks-8 Microspheres](#), *ACS Sust. Chem. Eng.*, **8**: 6795-6802(2017).
- [24] Shan D., Deng S., Zhao T., Wang B., Wang Y., Huang J., Yu G., Winglee J., Wiesner M.R., [Preparation of Ultrafine Magnetic Biochar and Activated Carbon for Pharmaceutical Adsorption and Subsequent Degradation by Ball Milling](#), *J. Hazard. Mater.*, **305**: 156-163(2016).
- [25] Suriyanon N., Punyapalakul P., Ngamcharussrivichai C., [Mechanistic Study of Diclofenac and Carbamazepine Adsorption on Functionalized Silica-Based Porous Materials](#), *Chem. Eng. J.*, **214**: 208-218(2013).
- [26] Kera N.H., Bhaumik M., Pillay K., Ray S.S., Maity A., [Selective Removal of Toxic Cr\(VI\) from Aqueous Solution by Adsorption Combined with Reduction at a Magnetic Nanocomposite Surface](#), *J. Coll. Inter. Sci.*, **503**: 140 214-228 (2017).
- [27] Chia-Hsuan L., Hsueh-Liang Ch., Weng-Sing H., Moo-Chin W., Horng-Huey K., [Synthesis and Optical Properties of Mg-Al Layered Double Hydroxides Precursor Powders](#), *AIP Advances*, **7**: 125005-125011 (2017).