

مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب یون کروم (III) از فاز آبی توسط نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده

زهرا برمکی، حسین آقائی*

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

احمد سیف، مجید منجمی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش در گام نخست، نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) عامل‌دار شد و سپس مورد مشخصه یابی قرار گرفت. در فرایند مشخصه یابی از اسپکتروسکوپی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پودری پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز بت. امت، تلمر. بارت. جوینر. هالندا (BET/BJH) و آنالیز اندازه ذره‌ها (PSA) استفاده شد. در گام بعدی از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده (FMWCNTs) برای حذف یون‌های آلانده از محیط‌های آبی استفاده شد. اثر عامل‌های مؤثر بر بازدهی فرایند جذب، مانند غلظت اولیه جذب‌شونده، C_0 ، مقدار جاذب pH (W) از بستگی ظرفیت جذب تعادلی، q_e با غلظت اولیه جذب‌شونده در شرایطی که سایر عامل‌های مؤثر بر جذب در مقدار بهینه خود ثابت بودند. با چند هم‌دمای جذب مقایسه شد و معلوم شد که هم‌دمای لانگمویر، تمکین و فروندلیش سازگاری خوبی با نتیجه‌های این پژوهش دارند. ولی سازگاری هم‌دمای فروندلیش بهتر است. بررسی‌های سینتیکی فرایند جذب سطحی مورد مطالعه نشان داد که معادله سینتیکی شبه مرتبه اول با نتیجه‌های تجربی سازگاری خوبی را دارد و در همان حال مدل نفوذ درون مولکولی نیز می‌تواند با نتیجه‌های سینتیکی این پژوهش سازگار باشد. ترمودینامیک جذب نیز با در نظر گرفتن چگونگی بستگی، q_e با دما در شرایطی که سایر عامل‌ها بر روی مقدارهای بهینه خود ثابت نگهداشته شدند، مورد مطالعه قرار گرفت و توابع ترمودینامیکی جذب محاسبه شدند. نتیجه‌ها نشان داد، که فرایند جذب سطحی مورد مطالعه در گستره دمایی به کار رفته خودبه‌خودی ($\Delta G_{ad}^0 < 0$) یعنی اگر رگونیک است و گرمازا می‌باشد ($\Delta H_{ad}^0 < 0$) و با کاهش دربی نظمی سامانه جذب‌شونده و جاذب همراه است ($\Delta S_{ad}^0 < 0$). با توجه به مقدار ΔH_{ad}^0 می‌توان پیشنهاد نمود که جذب سطحی مورد مطالعه تا حدودی می‌تواند در ردیف جذب فیزیکی قلمداد شود.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، جذب‌شونده، جاذب، سینتیکی و ترمودینامیک جذب سطحی، هم‌دمای، نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده، یون کروم (III)

KEYWORDS: Adsorption; Adsorbate; Adsorbent; Adsorption Kinetics and Thermodynamics; Isotherm; Functionalized Multi-Walled Carbonnanotubes; Ion Cr(III)

مقدمه

یون‌های فلزهای سنگین مانند Pb^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} و... در ردیف آلاینده‌های محیط‌زیست به شمار می‌روند. این گونه یون‌های آلاینده از راه‌های گوناگونی به محیط‌زیست راه پیدا می‌کنند. راه‌هایی مانند پساب‌های صنعتی، دورریز دارویی و داروسازی، صنایع نساجی، کاغذسازی و پساب‌های کارخانه‌ها، دورریزهای وسایل گوناگون، انواع باتری‌های از کار افتاده و غیره [۴-۱]. از این رو حذف این گونه آلاینده‌ها از محیط‌زیست از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است [۵، ۶]. راه‌های بسیار و متنوعی برای حذف آلاینده‌های گوناگون از محیط‌های آبی طراحی و به کار گرفته شده‌اند [۷، ۸]. مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: روش‌های الکتروشیمیایی، اسمز وارون، ترسیب، لخته‌سازی فیزیکی یا شیمیایی، تعویض یونی، تخریب باکتریایی، تخریب شیمیایی نوری، کاربرد لجن‌های فعال، جذب سطحی و... [۹-۱۸]. برخی از روش‌های یاد شده پرهزینه و وقت‌گیر است. در مقابل، روش جذب سطحی هم ارزان و کم‌هزینه بوده و هم انجام آن آسان و سریع می‌باشد [۱۹]. روش جذب سطحی افزون بر آسانی و ارزان بودن، از کارایی خوبی برخوردار بوده و بدون مسمومیت‌های احتمالی و ایجاد آلاینده‌های ثانوی است [۲۰]. از همین رو، از آن برای حذف بسیاری از آلاینده‌های موجود در پساب‌ها استفاده شده است [۲۱].

نانولوله‌های کربنی که با کاربردهای ارزنده زیادی همراه هستند، اولین بار توسط گروه پژوهشی *Iijima*^۱ در سال ۱۹۹۱ میلادی کشف شد [۲۲، ۲۳]. این نانولوله‌ها و شکل‌ها به‌یادآور آن‌ها در بسیاری از کارهای پژوهشی، از جمله به عنوان جاذب در مطالعه‌های جذب سطحی، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۴]. نانولوله‌های کربنی از ویژگی‌های برجسته‌ای مانند استحکام مکانیکی بالا، رسانایی الکتریکی و گرمایی دلخواه، مساحت سطح ویژه بالا و غیره برخوردارند [۲۵]. پراکندن نانولوله‌های کربنی در محیط‌های آبی به دلیل ویژگی آب‌گریزی^۲ آن‌ها دشوار است. از این رو، پژوهش‌های زیادی برای عامل‌دار کردن آن‌ها با گروه‌های آب‌دوست^۳ به عمل آمده است [۲۶-۲۹]. به‌تازگی پژوهش‌های ارزنده‌ای در زمینه جذب آلاینده‌های یونی و غیر یونی از محیط‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به عمل آمده است و مورد استقبال واقع شده است. نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره به دلیل داشتن مساحت سطح ویژه بالا، دارای ظرفیت جذب بالایی هستند

و از این نظر با کاربردهای گسترده‌ای همراه شده‌اند [۳۰-۳۷]. در این پژوهش، نانولوله‌های کربنی چند دیواره تجاری، با روش معمول عامل‌دار شدند و پس از مشخصه‌یابی به عنوان جاذب برای حذف یون Cr^{+3} از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایش‌های جذب سطحی به عمل آمده نشان دادند که نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده دارای قابلیت خوبی برای حذف یون‌های Cr^{+3} از محلول آبی هستند. میزان حذف یون Cr^{+3} توسط FMWCNTs سنتز شده در این پژوهش بالغ بر ۸۶٪ شد، که بیانگر آن است که FMWCNTs فراوری شده در این پژوهش از قابلیت خوبی به عنوان جاذب برخوردار است. آزمایش‌های جذب سطحی لازم برای ترسیم هم‌دماهای جذب مناسب، بررسی سینتیک جذب و یافتن معادله سینتیکی مناسب، ترمودینامیک جذب، تخمین توابع ترمودینامیکی و ماهیت جذب از نظر فیزیکی و یا شیمیایی بودن به عمل آمد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

نانولوله‌های کربنی چند دیواره (برای عامل‌دار کردن) از شرکت ایرانی نانو مواد خریداری شد. نیترات کروم (III)، اسید نیتریک، اسید سولفوریک، و سایر مواد شیمیایی لازم از شرکت مرک خریداری شد و بدون خلص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، اسپکتروفتومتر جذب اتمی مدل PG-۹۹۰ از انگلستان، دستگاه فراصوت bandelin مدل DK ۲۰۳ H از کشور آلمان، دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ metrohm ساخت کشور سوئیس، دستگاه FT-IR از کشور آمریکا، دستگاه XRD Explorer ساخت شرکت GNR ایتالیا و دستگاه BET/BJH مدل Belsorp min ساخت شرکت ژاپنی Bel استفاده شد.

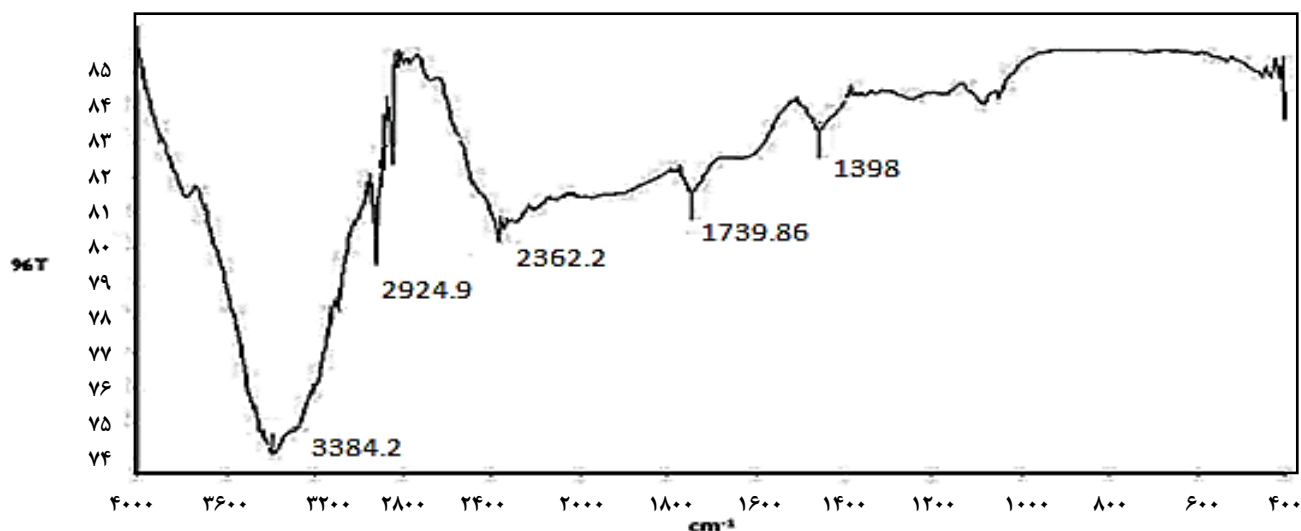
عامل‌دار کردن MWCNTs

مقدار مناسبی از MWCNTs خریداری شده در حجم مناسبی از مخلوط دارای نیتریک اسید ۳ مولار و سولفوریک اسید یک مولار به نسبت حجمی ۴ به ۱ ریخته شد و برای مدت ۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن، فرآورده

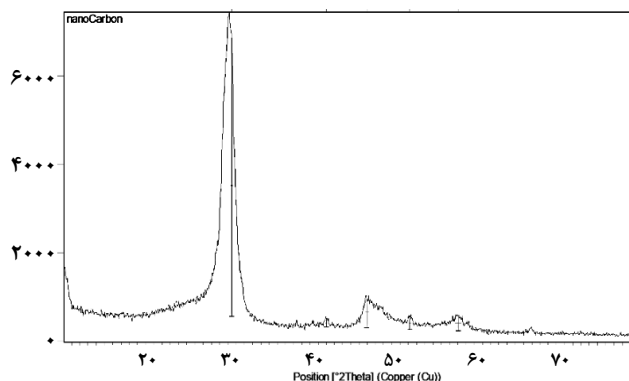
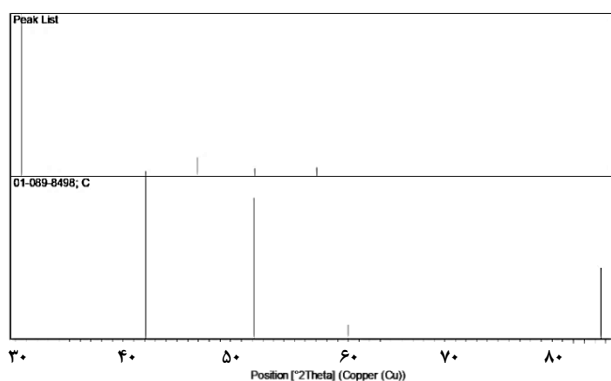
(۱) Iijima

(۳) hydrophilic

(۲) Hydrophobic



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در این پژوهش



شکل ۲- الگوی XRD به‌دست آمده برای FMWCNTs تهیه شده

OH، COOH و COO- مربوط می‌شوند [۳۸، ۳۹]. پیک در ناحیه 2924 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H حلقه بنزنی به علت ایجاد شکاف در ساختار در نتیجه تیمار با اسیدها است. الگوی XRD از FMWCNTs در شکل ۲ نشان داده می‌شود. پیک‌های به‌دست آمده در ۴۲، ۵۲، ۶۱، ۸۵ درجه به ساختار کربنی نانولوله‌های چند دیواره عامل‌دار شده مربوط است. پیک لیست و پترن لیست در ارتباط با طیف XRD نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در جدول های ۱a و ۱b آورده شده است.

هم‌دمای جذب-واجذب

روش اندازه‌گیری BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده روی سطح جاذب در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول دارای نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز

به‌دست آمده برای ۳۰ دقیقه در دمای 25°C در یک حمام فراصوت تیمار شد. مخلوط پایانی صاف شد و فراورده روی صافی چند بار با آب مقطر دو بار تقطیر شده و اتانول شسته شد و سپس در یک آون با دمای 80°C برای مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به‌دست آمده (FMWCNTs) به کمک دستگاه‌های گوناگون مشخصه یابی شد.

مشخصه یابی FMWCNTs

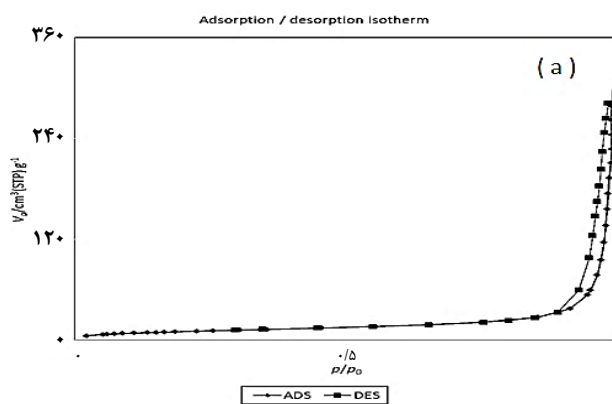
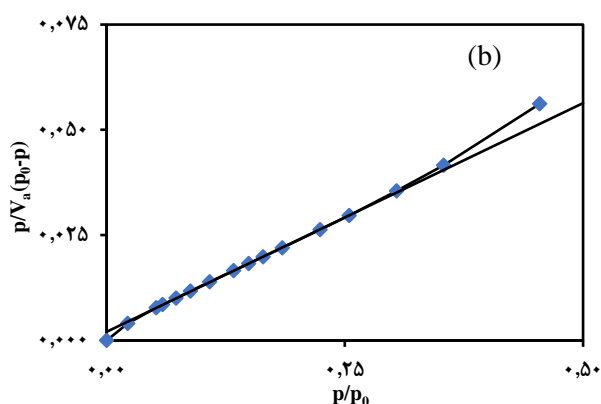
نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به کمک فناوری‌های FTIR (شکل ۱)، XRD (شکل ۲ و جدول های ۱a و ۱b)، BET/BJH (شکل ۳ و جدول ۲) و SEM (شکل ۴) مشخصه یابی شد: با توجه به شکل ۱، پیک‌های مشخص شده در طیف نانولوله‌های کربنی چند دیواره در ناحیه‌های 3384 ، 1739 ، 1398 ، 1000 ، 700 قرار دارند که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه‌های

جدول ۱a- پیک لیست در ارتباط با طیف XRD مربوط به FMWCNTs تهیه شده

موقعیت پیک روی محور 2θ [°Th.] ^۱	ارتفاع پیک [cts] ^۲	پهنای پیک [°Th.] ^۳	جهت گیری اتم در فضا [Å] ^۴	شدت نسبی جهت گیری اتم در فضا [%] ^۵	پهنای قله ^۶	مطابق ^۷
۳۰/۴۸۹۴	۵۹۴۰/۴۲	۰/۲۴۶	۲/۹۳۱	۱۰۰/۰	۰/۲۹۵	
۴۲/۰۴۷	۱۹۱/۱۵۸	۰/۳۹۳	۲/۱۴۸	۳/۲۲	۰/۴۷۳	۸۴۹۸-۰۸۹-۰۰۱
۴۶/۹۲۴	۷۰۴/۳۲۸	۰/۳۹۳	۱/۱۹۳	۱۱/۸۶	۰/۴۷۳	
۵۲/۱۹۲	۳۰۵/۴۹۹	۰/۳۹۳	۱/۷۵۲	۵/۱۴	۰/۴۷	۸۴۹۸-۰۸۹-۰۰۱
۵۸/۰۴۰	۳۳۷/۴۹۹	۰/۷۸۷	۱/۵۸۹	۵/۶۸	۰/۹۴۴	

جدول ۱b- پترن لیست در ارتباط با طیف XRD نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	۸۴۹۸-۰۸۹-۰۰۱	۷۷	Carbon	-۰/۱۴۳	۰/۰۲۶	C



شکل ۳- (a) هم‌دمای جذب-وا جذب (BET/BJH) N₂ (g) نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در دمای ۷۷ کلوین، (b) نمودار BET

بر حسب میلی‌لیتر، V_m حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد برای ایجاد تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی‌لیتر و C مقدار ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد. شکل ۳ هم‌دمای جذب و وا جذب (g) N₂ در دمای ۷۷ K (BET/BJH) را در ارتباط با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در این پژوهش نشان می‌دهد و بیانگر برخی ویژگی‌های آن‌ها است. چرخه جذب و وا جذب نیتروژن به یک هم‌دما نوع-II مربوط است. تفاوت کوچک هم‌دمای جذب و وا جذب (g) N₂ در فشارهای نسبی بالاتر نشان‌دهنده تراکم در روزنه‌ها و لوله‌های موئینی است.

در جدول ۲ برخی از ویژگی‌های FMWCNTs یادشده مساحت سطح ویژه و حجم کلی روزنه‌ها و پارامتر C که بر اساس آنالیز BET/BJH به دست آمده‌اند جمع آوری شده است. این ویژگی‌ها

نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط جاذب محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز میزان وا جذب جاذب اندازه‌گیری می‌شود. و سرانجام نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و وا جذب شده توسط جاذب بر حسب فشار در دمای ثابت رسم می‌شود. نمودار BET/BJH بر پایه تئوری در مدل‌سازی جذب تک مولکولی مولکول‌های گاز توسط جاذب تفسیر می‌شود. معادله BET به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{1}{V(P_0/P)-1} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (1)$$

P فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل بر حسب پاسکال، P₀ فشاربخار تعادلی مایع نظیرگاز جذب شده در دمای آزمایش بر حسب پاسکال، V حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد

(۱) pos

(۳) FWHM

(۵) Rel. Int

(۷) Matched by

(۲) Height [cts]

(۴) D-spacing

(۶) Tip Width

یک نمونه محلول دارای جذب شونده با حجم مناسب (به فرض ۱۰۰/۰ mL) و غلظت معین (به فرض ۵۰/۰ mg/L) در یک بشر یا ارلن با حجم مناسب (به فرض ۲۵۰/۰ mL) تهیه می‌شود. سپس مقدار مناسبی جاذب (به فرض ۰/۱۰ g) به محلول افزوده می‌شود و به هم زده می‌شود. pH و دمای مخلوط روی مقادیرهای مورد نظر تنظیم می‌شود (مانند ۵/۰ و ۲۵/۰ °C). مخلوط در این شرایط برای مدت کافی (به فرض ۵۰/۰ دقیقه) به کمک یک وسیله الکتریکی یا مکانیکی به هم زده می‌شود تا تعادل میان جذب شونده در فاز محلول و جذب شده در سطح جاذب جامد به طور نسبی برقرار شود. پس از این مرحله، مخلوط تعادلی به کمک یک روش مناسب صاف می‌شود (به فرض به کمک قیف بوخنر و استفاده از کاغذهای صافی با کیفیت بسیار بالا یا سانتریفیوژ و غیره) تا فاز محلول از فاز جاذب از هم جدا شوند. سپس محلول زیر صافی دارای جذب شونده که توسط جاذب جذب نشده است، به کمک دستگاه‌های اندازه‌گیری غلظت (فرضا دستگاه UV یا جذب اتمی و غیره) تعیین غلظت می‌شود. برای بالا بردن میزان دقت، غلظت اولیه محلول دارای جذب شونده، پیش از انجام آزمایش نیز با همان دستگاه اندازه‌گیری غلظت اندازه‌گیری می‌شود و ملاک محاسبه قرار می‌گیرد.

محاسبه درصد جذب و ظرفیت تعادلی جذب

اگر غلظت اولیه و غلظت تعادلی جذب شونده به ترتیب C_0 و C_e (برحسب میلی‌گرم بر لیتر) باشد، درصد جذب A_d % از معادله زیر محاسبه خواهد شد:

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

ظرفیت تعادلی جذب، q_e ، که مقدار جذب شونده (بر حسب میلی‌گرم) بر روی ۱ گرم جاذب جامد را می‌رساند، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{w} \quad (3)$$

V حجم محلول مورد آزمایش بر حسب لیتر را می‌رساند و w جرم جاذب به کار رفته بر حسب گرم (g)، می‌باشد.

لازم است به یک نکته مفید اشاره شود و آن این که، درصد جذب معمولاً با افزایش غلظت اولیه جذب شونده در موقعی که سایر عامل‌های مؤثر بر فرایند جذب ثابت هستند، کاهش می‌یابد، در حالی که ظرفیت تعادلی جذب تا غلظت‌های اولیه معینی افزایش می‌یابد و سپس روند به نسبت ثابتی را به خود می‌گیرد.

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های FMWCNTs تهیه شده بر اساس نتیجه‌های آزمایش BET/BJH

مقدار	مشخصه
۳۹/۳۳۸	مساحت سطح ویژه (BET)، m^2/g
۰/۴۵۱۵	حجم کل روزه‌ها، cm^3/g
۵۳/۴۱	پارامتر C

نشان می‌دهند که FMWCNTs تهیه شده قابلیت به نسبت خوبی را به عنوان جاذب بودن داراست.

همواری یا ناهمواری سطوح FMWCNTs تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت و معلوم شد که سطح‌های یادشده به نسبت هموار است و میانگین قطر بیرونی ذره‌ها در حدود ۲۰ الی ۳۰ نانومتر است و میانگین طول آن‌ها به حدود چند میکرومتر می‌رسد (شکل ۴).

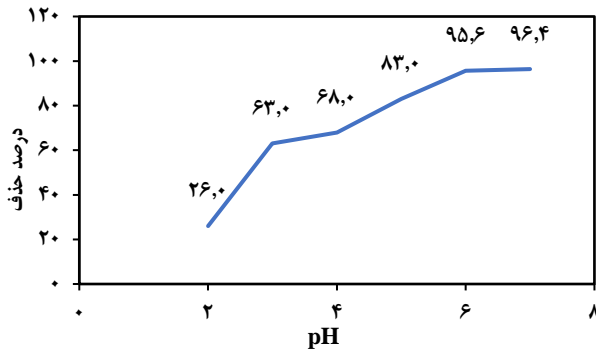
نتیجه‌ها و بحث

برای ارزیابی قابلیت FMWCNTs تهیه شده برای جذب یون Cr^{+3} از محلول آبی، تعداد چشمگیری آزمایش جذب سطحی در ارتباط با تأثیر پارامترهای گوناگون مانند غلظت اولیه جذب شونده، مقدار جاذب، pH، زمان تماس و دما بر درصد جذب، A_d %، ظرفیت جذب تعادلی، q_e ، به عمل آمد. مقدار بهینه هر یک از این پارامترها تعیین شد و مورد بحث قرار گرفت. مدل‌های گوناگونی از هم‌دماهای جذبی برای مطابقت آن‌ها با نتیجه‌های تجربی بررسی شده و مناسب‌ترین آن‌ها گزینش شد. ترمودینامیک و سینتیک جذب نیز مطالعه شد و پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی جذب محاسبه شدند. روش انجام آزمایش‌های جذب سطحی به نوبه خود درخور اهمیت است. برخی از این روش‌ها جاری و برخی ساکن هستند. روش بیج^۱ به عنوان یک روش ساکن، بسیار ساده و عملی است. در این پژوهش از روش یادشده استفاده شد. در این‌جا، این روش با علامت اختصاری BM (batch method)، در حد لازم و کافی شرح داده شده و در هر مورد که به کار رود تنها عنوان آن یا به اختصار BM استفاده خواهد شد.

روش بیج (BM)

مرحله‌های انجام یک آزمایش جذب سطحی به روش BM به شرح زیر است:

(۱) Batch method



شکل ۷- ترسیم % Aa بر حسب pH برای جذب یون Cr^{+3} توسط جاذب FMWCNTs

محلول مورد آزمایش ۱۰۰ mL، C_0 ۱۰ mg/L، pH ۶، ۲۹۸ K دما، زمان تماس ۱۲ ساعت، حجم

نتیجه‌ها در شکل ۷ دیده می‌شود. pH بهینه بر اساس آزمایش‌های انجام شده برابر با ۶/۰ انتخاب شد. انتخاب دما و زمان تماس بر اساس ملاحظه‌های تجربی و پژوهش‌های مشابه انجام شده صورت گرفت، اما مقدار بهینه هر کدام طی آزمایش‌های مستقل بعدی تعیین خواهد شد.

اثر زمان تماس

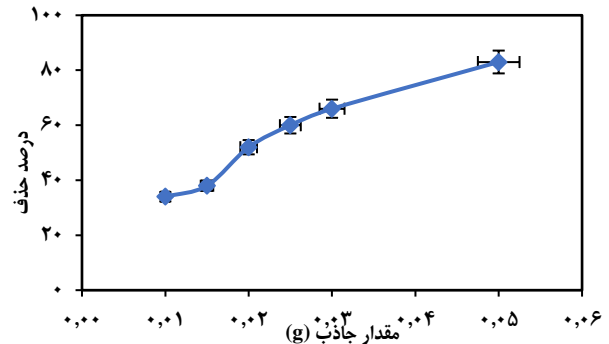
زمان تماس میان جاذب و جذب‌شونده عامل مهم دیگری است که در بازدهی جذب تأثیر چشمگیری دارد. در واقع با طولانی‌تر شدن زمان تماس میان جذب‌شونده و جاذب، سامانه شامل (جذب‌شونده-جاذب) به تعادل نزدیک‌تر می‌شود و از این رو بازدهی فرایند جذب به مقدار تعادلی خود نزدیک‌تر می‌شود. فرایند جذب سطحی در معیار علمی عبارت است از انتقال جذب‌شونده از فاز محلول (یا گاز) به سطح جاذب و سپس انجام تغییرهای بعدی. می‌توان این انتقال در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} را به صورت زیر نوشت:



بر اساس معیارهای ترمودینامیکی، تعادل موقعی برقرار می‌شود که پتانسیل شیمیایی (μ) یون Cr^{+3}_{aq} با پتانسیل شیمیایی یون Cr^{+3}_{ad} مساوی شود.

$$\mu_{Cr^{+3}_{ad}} = \mu_{Cr^{+3}} \quad (5)$$

آزمایش جذب سطحی در زمان‌های تماس ۶۰/۰، ۱۸۰/۰، ۳۶۰/۰، ۶۰۰/۰، ۷۲۰/۰ دقیقه مطابق شرح BM انجام شد و مقدار هر یک از عامل‌های ثابت عبارت بود از:



شکل ۶- ترسیم % Aa بر حسب دوز جاذب در فرایند جذب سطحی یون Cr^{+3} توسط جاذب FMWCNTs

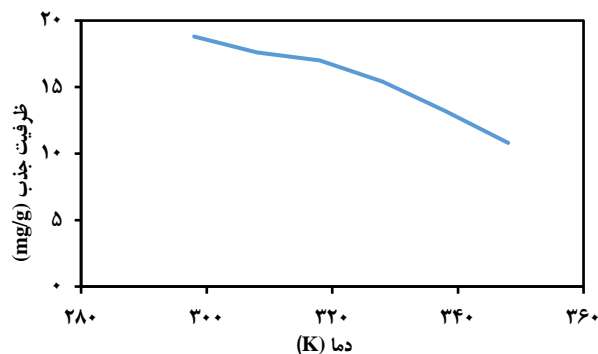
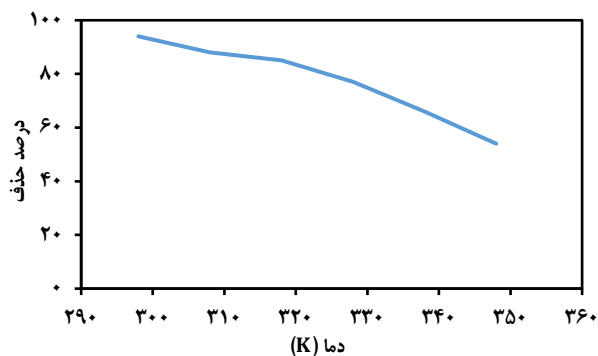
ذره‌های جاذب شود که با کاهش درصد جذب همراه خواهد شد. دوز بهینه با توجه به ملاحظه‌های تجربی برابر ۰/۰۵۰ g انتخاب شد (در pH انتخاب شده، تشکیل رسوب $Cr(OH)_3$ نامحتمل است).

تعیین pH بهینه

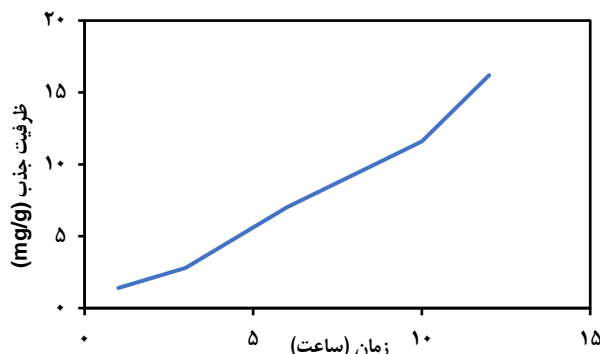
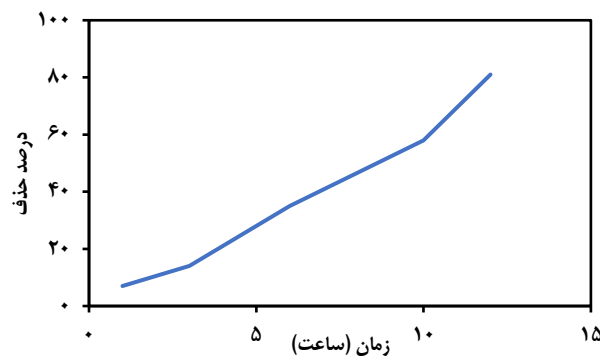
عامل pH تأثیر زیادی بر فرایند جذب سطحی دارد، زیرا از طرفی برخی ویژگی‌های جذب‌شونده و جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد و از طرف دیگر، در pH های پایین یون‌های H^+ ممکن است با جذب‌شونده اصلی در فرایند جذب رقابت نمایند و در pH های بالا یون‌های OH^- این نقش را بازی می‌نمایند. اگر در شرایطی، یون‌های H^+ جذب سطح جاذب شوند و به آن بار الکتریکی مثبت بدهند، این امر باعث می‌شود که بین سطح جاذب و جذب‌شونده‌های کاتیونی دافعه حاکم شود که منجر به کاهش درصد جذب می‌شود. البته این شرایط برای جذب‌شونده‌های آنیونی دارای تأثیر مثبت خواهد بود. در pH های بالا نیز این موضوع با روند متفاوتی همراه است.

مسئله مهم دیگری که در انتخاب pH بهینه باید مدنظر واقع شود، مربوط به کاتیون‌های دارای هیدروکسید نامحلول است. در واقع، در pH بهینه انتخابی باید حاصل ضرب یونی کاتیون جذب‌شونده کوچک‌تر از ثابت حاصل ضرب حالیت هیدروکسید نامحلول مورد نظر باشد، زیرا در غیر این صورت، بخشی از کاتیون‌های موجود در محلول به صورت هیدروکسید نامحلول مورد نظر رسوب می‌کند که این امر درصد جذب را بسیار تحت تأثیر قرار می‌دهد.

آزمایش‌های جذب سطحی برای تعیین pH بهینه، در گستره‌ای از pH که تشکیل رسوب $Cr(OH)_3$ نامحتمل است مطابق شرح BM انجام می‌شود. pH های مورد آزمایش عبارت‌اند از: ۲/۰، ۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰ و ۷/۰ و عامل‌های بهینه مؤثر به شرح:



شکل ۹- ترسیم بستگی درصد جذب و ظرفیت جذب با دما در ارتباط با جذب یون Cr^{+3}_{aq} توسط جاذب FMWCNTs



شکل ۸- ترسیم بستگی درصد جذب و ظرفیت جذب با زمان در ارتباط با جذب یون Cr^{+3}_{aq} توسط جاذب FMWCNTs

جذب یون Cr^{+3}_{aq} توسط جاذب FMWCNTs انتخاب شد. هر چند که بازدهی جذب در دمای پایین بیشتر است، اما دشواری‌های انجام آزمایش در دماهای پایین‌تر، ما را بر آن داشت که دمای $25/0^{\circ}C$ که به دمای آزمایشگاه نزدیک است را به عنوان دمای مناسب در نظر بگیریم. عامل‌های ثابت عبارت بودند از:

C_0 ۱۰ mg/L، pH ۶، 298 K دما، زمان تماس ۱۲ ساعت، حجم محلول مورد آزمایش ۱۰۰mL

هم‌دمای جذب

بحث هم‌دمای جذب و انتخاب هم‌دمای مناسب برای تجزیه و تحلیل نتیجه‌های تجربی به‌دست آمده از آزمایش‌های جذب سطحی به عنوان یک رکن اساسی در مطالعه فرایندهای جذب سطحی است. در واقع این مطالعه بخش اعظم داده‌های تجربی مورد نظر و پایه‌های نظری را در بر می‌گیرد. مدل‌های هم‌دمایی بیش‌تر به صورت یک عبارت ریاضی با دو متغیر که یکی به عنوان متغیر وابسته و دیگری متغیر مستقل است بیان می‌شود. در مواردی از هم‌دمای دارای سه یا چهار متغیر نیز استفاده شده است که با کاربردهای کم‌تری همراه‌اند. یک نمونه بسیار آشنا از هم‌دمای با

حجم محلول مورد آزمایش ۱۰۰mL، C_0 ۱۰ mg/L، pH ۶، 298 K دما، زمان تماس ۱۲ ساعت، حجم محلول مورد آزمایش ۱۰۰mL نتیجه‌های تجربی به‌دست آمده در شکل ۸ آورده شده است، با توجه به آن زمان $72/0\%$ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد ($25/0^{\circ}C$ دما براساس ملاحظه‌های تجربی انتخاب شد).

اثر دما

عامل دما به سهم خود در بازدهی فرایندهای جذب سطحی تأثیر گذار است. افزون بر آن برای بررسی رفتار ترمودینامیکی فرایند جذب، بایستی چگونگی بستگی درصد جذب و ظرفیت جذب با دما در دست باشد. آزمایش جذب یون Cr^{+3}_{aq} توسط جاذب FMWCNTs در هر یک از دماهای $25/0^{\circ}C$ ، $35/0^{\circ}C$ ، $45/0^{\circ}C$ ، $55/0^{\circ}C$ و $65/0^{\circ}C$ مطابق شرح BM انجام شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۹ خلاصه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، درصد جذب و ظرفیت جذب با افزایش دما، در شرایطی که سایر عامل‌ها ثابت نگهداشته شده‌اند، کاهش می‌یابد که می‌تواند نشانه‌ای از گرمادهی فرایند باشد. با توجه به نتیجه‌های یادشده و ملاحظه‌های تجربی دمای $25/0^{\circ}C$ به عنوان دمای مناسب برای آزمایش‌های

قراردادن تساوی مذکور در معادله (۸) و دوباره آرای آن می‌رسیم به:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_m} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (10)$$

با ضرب نمودن دو طرف معادله بالا در C_e به معادله خطی دیگری از لانگمویر می‌رسیم:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} (C_e) + \frac{1}{k_1 q_m} \quad (11)$$

بدین ترتیب، وقتی هریک از معادله‌های خطی (۱۰) و (۱۱) ترسیم شود از شیب و عرض از مبدا آن‌ها می‌توان به مقدارهای K_L و q_m رسید. لازم به ذکر است که جذب‌های شیمیایی عموماً تک لایه هستند، اما جذب‌های فیزیکی بیشتر چند لایه می‌باشند. بدین سان، جذب هم‌دمای لانگمویر که دارای ساختار تک لایه‌ای است، بیشتر برای جذب‌های شیمیایی مناسب است. با وجود این، در بسیاری از موارد که شرایط مناسب باشد، برای تجزیه و تحلیل جذب‌های فیزیکی (به ویژه در مورد جذب جذب‌شونده‌های موجود در فاز محلول) نیز به کار رفته است [۴۴، ۴۵]. برای ترسیم هر یک از معادله‌های خطی (۱۰) و (۱۱) لازم است که آزمایش‌های جذب سطحی در چند غلظت اولیه متفاوت از جذب‌شونده، در حالی که مقدار هر یک از سایر عامل‌های مؤثر بر فرایند جذب روی مقدار بهینه‌اش ثابت نگهداشته می‌شود، با دقت انجام شود. در مورد جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جذب $FMWCNTs$ ، آزمایش جذب در هر یک از غلظت‌های اولیه (۱۰/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰، ۴۰/۰ و ۵۰/۰) میلی‌گرم بر لیتر با دقت و به طور مستقل انجام شد و مقدار بهینه هر یک از عامل‌هایی که ثابت نگهداشته شدند عبارت بود از:

دوز جذب = ۰/۰۵ گرم، $pH = 6$ ، دما = ۲۹۸ K، زمان تماس ۱۲ ساعت، حجم محلول مورد آزمایش ۱۰۰ mL

نتیجه‌های تجربی به‌دست آمده از آزمایش‌های انجام شده به شرح بالا در شکل ۱۰، گزارش شده است.

در شکل ۱۰ نمودار خطی C_e/q_e بر حسب C_e در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جذب $FMWCNTs$ ترسیم شده است. این نمودار خطی با $R^2 = 0/9644$ به طور رضایت بخشی قابل قبول است. بدین سان جذب هم‌دمای لانگمویر تا حد خوبی با نتیجه‌های تجربی جذب مورد مطالعه سازگار است. با توجه به شیب و عرض از مبدا خط به نتیجه‌های زیر می‌رسیم.

$$\frac{1}{k_1 q_m} = 0/075 \rightarrow K_L = 0/133 \text{ Lmg}^{-1}$$

$$1/q_m = 0/10 \rightarrow q_m = 100/0 \text{ mgg}^{-1}$$

با دو متغیر، به جذب گاز بر روی یک سطح جامد مربوط می‌شود. در این نوع هم‌دما، کسری از سطح جذب θ ، که به‌وسیله گاز در تماس با آن، پوشیده می‌شود تابع فشار گاز، p ، است، به گونه‌ای که:

$$\theta = f(p) \quad (6)$$

یعنی θ تابع فشار گاز در تماس با سطح جذب است. این بستگی در فشارهای پایین به صورت یک معادله خطی بیان می‌شود.

$$\theta = k p \quad (7)$$

در حالی که k یک ثابت تناسب است. معادله بالا، در فشارهای زیاد به شکل پیچیده‌تری در می‌آید که در ادامه، مورد بحث واقع خواهد شد. در مورد جذب اجزای محلول در آب، می‌توان به جای فشار از غلظت جذب‌شونده، در محلول، C ، کمک گرفت.

جذب هم‌دمای لانگمویر^۱

این هم‌دما در آغاز برای مطالعه جذب گازها روی سطح جذب‌های جامد به کار رفته است. سطح جذب در این هم‌دما، هموار و مکان‌های جذب هم ارزش فرض شده‌اند. جذب تک لایه‌ای فرض می‌شود، یعنی روی هر مکان جذب فقط یک ذره جذب‌شونده جذب می‌شود و ذره‌های جذب‌شونده روی مکان‌های جذب ثابت و بدون برهمکنش در نظر گرفته می‌شوند. عبارت ریاضی این هم‌دما در مورد جذب گازها به صورت زیر است [۴۰-۴۳].

$$\theta = \frac{K_L P_e}{1 + K_L P_e} \quad (8)$$

از راه مقایسه، برای جذب اجزای حل‌شونده، می‌توان چنین نوشت:

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

K_L ثابت تعادل لانگمویر، P_e فشار گاز جذب‌شونده در تعادل با سطح جذب و C_e غلظت جزء حل‌شونده در محلول در حالت تعادل می‌باشد. در مطالعه‌های تجربی عموماً نیاز به یک معادله خطی از هم‌دمای مورد نظر است (امروزه با استفاده از نرم افزارهای مناسب، معادله‌های غیر خطی نیز کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند). برای خطی نمودن معادله (۸)، از تساوی $\theta = q_e / q_m$ استفاده می‌شود. q_m بیشینه q_e را می‌رساند که نظیر موقعی است که تمام مکان‌های جذب توسط ذره‌های جذب‌شونده پوشیده شده باشد. بدین ترتیب، با

(۱) Langmuir isotherm

جدول ۳- مقادیرهای فاکتور R_L در ارتباط با جذب یون $Cr^{+3}(aq)$ توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه

$C_0/mg L^{-1}$	۱۰/۰	۲۰/۰	۳۰/۰	۴۰/۰	۵۰/۰
R_L	۰/۴۲۷	۰/۲۷۳	۰/۲۰۰	۰/۱۵۸	۰/۱۳۱

p فشار گاز ایده‌آل، p_o فشار استاندارد (p_o مقدار ثابتی است)، k ثابت بولتسمان^۲ و $\mu^0_{(g)}$ پتانسیل شیمیایی استاندارد است که تنها تابع دما است. عبارت μ_{ad} با مراجعه به مکانیک و ترمودینامیک آماری گاز شبکه‌ای ایده‌آل به شرح زیر است:

$$\mu_{ad} = kT \ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)q}\right) \quad (۱۶)$$

در حالی که q تابع تقسیم مولکولی گاز جذب شده را می‌رساند که تنها تابع دما است. از این رو

$$\mu^0_{(g)} + kT \ln\left(\frac{p}{p_o}\right) = kT \ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)q}\right) \quad (۱۷)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^{\frac{1}{p}} = \frac{1}{p_o} q e^{\frac{\mu^0}{kT}} \quad \text{در موقع تعادل} \quad (۱۸)$$

عامل‌های شرکت کننده در طرف دوم معادله (۱۷) تنها تابع دما هستند، پس می‌توان حاصل آن را به صورت یک ثابت، $K(T)$ ، فقط تابع دما در نظر گرفت. با توجه آن:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^{\frac{1}{p}} = K(T) \quad (۱۹)$$

از دوباره آرایبی این معادله به معادله زیر می‌رسیم که به‌طور کامل بر معادله جذب هم‌دمای لانگمویر منطبق است (معادله ۷)

$$\theta = \frac{K(T)p}{1+K(T)p} \quad (۲۰)$$

$K(T)$ در معادله بالا همان ثابت تعادل لانگمویر K_L را می‌رساند. پس K_L یک ثابت تعادل تنها تابع دما است و در نتیجه دارای ویژگی‌های یک ثابت تعادل ترمودینامیکی است. بدین سان می‌توان معادله‌های ترمودینامیکی به شرح زیر را با استفاده از آن با اطمینان برای استخراج توابع ترمودینامیکی جذب به کار برد:

$$\Delta G_{ad}^0 = -RT \ln K_L \quad (۱۹)$$

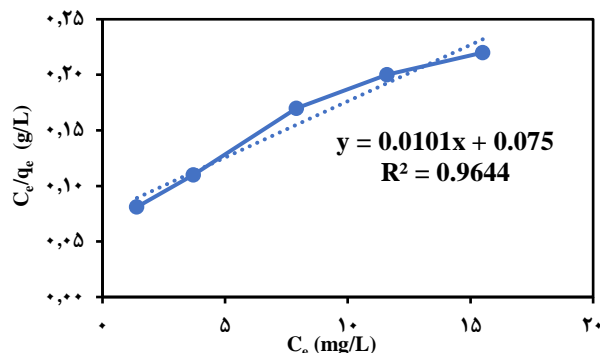
با فرض ثابت بودن ΔH_{ad}^0 و ΔS_{ad}^0 می‌رسیم به:

$$\ln K_{ad} = \frac{-\Delta H_{ad}^0}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_{ad}^0}{R} \quad (۲۰)$$

و در ۲ دمای T_1 و T_2 :

$$\ln\left(\frac{K_L(T_2)}{K_L(T_1)}\right) = \frac{-\Delta H_{ad}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (۲۱)$$

(۱) Separation factor



شکل ۱۰- ترسیم C_e/q_e بر حسب C_e در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه (aq)

فاکتور جداسازی^۱، R_L به سهم خود در کاربرد جذب هم‌دمای لانگمویر اهمیت دارد.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (۱۲)$$

در صورتی که $R_L < 1$ باشد با جذب مناسب روبه‌رو هستیم. $R_L = 1$ نشان‌دهنده خطی بودن جذب است. $R_L > 1$ نشانه آن است که داده‌های تجربی با معادله هم‌دمای لانگمویر تطابق خوبی ندارد [۴۶-۴۸].

در جدول ۳ مقادیرهای فاکتور R_L در ازای غلظت‌های اولیه گوناگون فهرست شده است که همگی کوچک‌تر از ۱ هستند. این امر موید آن است که هم‌دمای لانگمویر برای بیان جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs مناسب است.

ثابت K_L به عنوان یک ثابت تعادل ترمودینامیکی حقیقی است. با مراجعه به مطالب داده شده در مکانیک و ترمودینامیک آماری در ارتباط با مطالعه یک نمونه گاز شبکه‌ای ایده‌آل (گاز جذب شده روی نقاط شبکه‌ای یک شبکه ایده‌آل) به نتیجه‌های زیر می‌رسیم.



$A_{(g)}$ یک مولکول گاز ایده‌آل را می‌رساند و A_{ad} مولکول گاز جذب شده روی یک مکان شبکه‌ای ایده‌آل را نشان می‌دهد، در موقع برقراری تعادل میان $A_{(g)}$ و A_{ad} داریم:

$$\mu_{(g)} = \mu_{ad} \quad (۱۴)$$

μ پتانسیل شیمیایی در معیار مولکولی است. عبارت $\mu_{(g)}$ بر اساس ترمودینامیک کلاسیک عبارت است از:

$$\mu_{(g)} = \mu_{(g)} + kT \ln\left(\frac{p}{p_o}\right) \quad (۱۵)$$

(۲) Boltzmann constant

ناهمگنی سطح و هم ارز نبودن مکان‌های جذب بستگی دارد. برای جذب‌شونده‌های در فاز محلول C_e را به جای P_e در معادله جایگزین می‌کنیم و همچنین تساوی $\theta = q_e / q_m$ را هم در معادله دخالت می‌دهیم تا از دوباره آرایبی آن به معادله کاربردی فروندلیش برسیم: در حالی که $K_F = q_m K'_F$ به عنوان ثابت نهایی معادله فروندلیش است.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (24)$$

شکل خطی معادله فروندلیش به صورت زیر است:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (25)$$

شیب ترسیم این معادله خطی برابر با $1/n$ و عرض از مبدا آن برابر با $\ln K_F$ است. در شکل ۱۱، تغییر $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ در ارتباط با پژوهش انجام شده ترسیم شده است. بر اساس آن:

$\ln K_F = 2/682 = \rightarrow K_F = 14/61 \text{ (mg/g)/(L/mg)}^{1/n}$
 عرض از مبدا $= 1/n = 0/558$ ، $n = 1/792$
 یکای K_F با در نظر گرفتن یکاهای K'_F و q_m به صورت $(\text{mg/g})/(\text{L/mg})^{1/n}$ خواهد بود.

این هم‌دما با توجه به $R^2 = 0/9924$ به دست آمده برای آن، سازگاری خوبی با نتیجه‌های تجربی جذب یون $\text{Cr}^{+3}(\text{aq})$ توسط جاذب FMWCNTs را دارد. در هم‌دمای فروندلیش، آنتالپی جذب در ازای مکان‌های گوناگون جذب متفاوت است و در گام نخست مکان‌هایی که با آنتالپی جذب بیشتری همراه‌اند، اشغال می‌شوند.

هم‌دمای تمکین^۲

معادله خطی این هم‌دما به صورت زیر است:

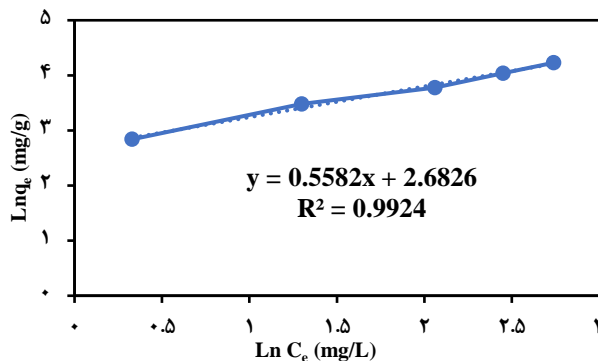
$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (28)$$

B_T و K_T ثابت‌های تابع دما هستند. آنتالپی جذب در این هم‌دما به طور خطی با میزان افزایش جذب کاهش می‌یابد. به کمک شیب ترسیم معادله می‌توان به مقدار B_T و از عرض از مبدا آن به مقدار $B_T \ln K_T$ و سپس به مقدار K_T رسید. بنابر این با توجه به معادله و نتیجه‌های تجربی مورد نظر:

$$B_T \ln K_T = 7/816 \rightarrow K_T = 1/486 \text{ mg/L}$$

و $B_T = 20/35 \text{ L/g}$ شیب

به کمک q_e ها و C_e های مندرج در جدول ۷ و نرم افزار Excell، معادله عددی همتای معادله (۲۸) به شرح زیر به دست آمد:



شکل ۱۱- ترسیم $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ در ارتباط با جذب یون $\text{Cr}^{+3}(\text{aq})$ توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه

و این که:

$$\Delta S_{ad}^0 = \frac{\Delta H_{ad}^0 - \Delta G_{ad}^0}{T} \quad (22)$$

معادله‌های بالا، برای جذب جذب‌شونده‌های در فاز محلول نیز کاربرد دارد و در معادله‌های مورد نظر بجای فشار، p_e ، غلظت C_e ، جایگزین می‌شود. یک نکته مهم شایان ذکر آن است که معادله‌های به دست آمده در ارتباط با جذب هم‌دمای لانگمویر، در شرایط ایده‌آل بودن گاز جذب‌شونده و یا ایده‌آل بودن محلول دارای جذب‌شونده، نتیجه‌گیری شده‌اند. این معادله‌ها، در موقع ناپایده‌آل بودن گاز یا محلول، تا اندازه ای تقریبی می‌شوند. نظر به این که محلول‌های مورد استفاده در آزمایش‌های جذب سطحی به طور عموم رقیق انتخاب می‌شوند و همین طور گازهای جذب‌شونده را هم در فشارهای پایین یا به نسبت پایین به کار می‌برند، پس تقریب‌های یاد شده به حداقل خود می‌رسند و می‌توان معادله‌های یاد شده را با اطمینان خوبی در مطالعه فرایندهای جذب سطحی به کار برد.

هم‌دمای فروندلیش^۱

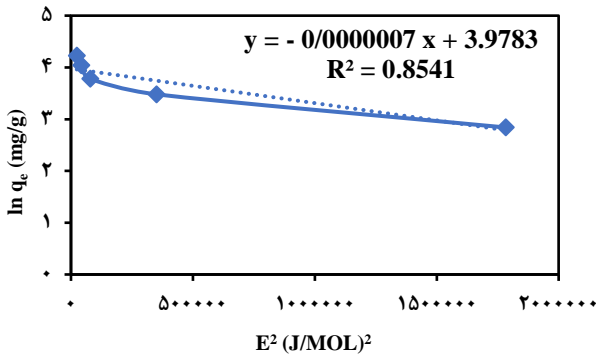
این هم‌دما بیش‌تر در مورد جاذب‌های با سطوح ناهمگن که در آن‌ها مکان‌های جذب از لحاظ انرژی یکسان نیستند به کار می‌رود و در ارتباط با فرایندهای جذب سطحی، از این هم‌دما، هم برای تجزیه و تحلیل جذب‌های شیمیایی و هم برای جذب‌های فیزیکی استفاده شده است [۴۹-۵۶]. معادله اولیه هم‌دمای فروندلیش به صورت زیر است:

$$\theta = K'_F P^{1/n} \quad (23)$$

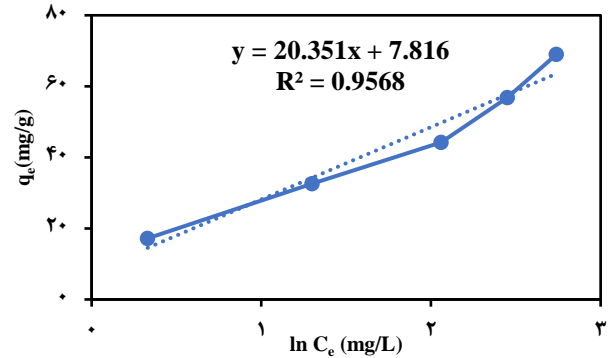
K'_F ثابت اولیه معادله است و n ضریبی است که مقدار آن به میزان

(۱) Freundlich isotherm

(۲) Temkin isotherm



شکل ۱۳- ترسیم معادله دوبینین-رادوشکوویچ در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه



شکل ۱۲- ترسیم معادله تمکین در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه

همدمای دوبینین-رادوشکوویچ^۱

برای این همدمای معادله زیر پیشنهاد شده است:

$$\ln q_e = \ln Q_s - BE^2 \quad (29)$$

پارامتر E به عنوان پتانسیل جذب پلانی است که مطابق با معادله زیر با C_e تغییر می‌کند. E به طور تقریب، منفی انرژی جذب را می‌رساند که همراه با افزایش C_e کاهش می‌یابد.

$$E = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{در معیار مولی} \quad (30)$$

برای به کار رفتن معادله (۲۹)، در گام نخست باید E را در ازای هر C_e مطابق معادله بالا حساب کرد و سپس $\ln q_e$ را بر حسب E^2 رسم نمود تا از شیب آن، مقدار B و از مقدار ثابت آن، مقدار $\ln Q_s$ و سپس Q_s حساب شود.

نمودار تغییر $\ln q_e$ بر حسب E^2 در شکل ۱۳ ترسیم شده است. با توجه به نمودار ترسیم شده و معادله خطی آن می‌رسیم:
 $\ln Q_s = 3/978$ $Q_s = 53/41$ (mg/g)
 شیب $= -B = -7 \times 10^{-7} \rightarrow B = 7 \times 10^{-7}$ (mol/J)²(mg/g)
 سازگاری این همدمای با نتیجه‌های تجربی با توجه به مقدار $R^2 = 0/854$ رضایت بخش نیست.

سینتیک جذب مورد مطالعه

در مطالعه‌های فرایندهای جذب سطحی، اغلب به مطالعه سینتیک جذب نیز پرداخته می‌شود. این مطالعه از راه بررسی چگونگی بستگی q_t با زمان تماس t امکان پذیر می‌شود. بدین منظور، بایستی آزمایش جذب را در چند زمان تماس متفاوت،

در حالی که هر یک از عامل‌های مؤثر بر جذب روی مقدار بهینه‌اش ثابت نگه داشته می‌شود، با دقت انجام شود. در این پژوهش، زمان‌های تماس ۶۰، ۱۸۰، ۳۶۰، ۶۰۰ و ۷۲۰ دقیقه به کار رفت و مقدار بهینه هر یک از عامل‌های ثابت عبارت بود از:

C_0 ۱۰ mg/L، pH ۶، ۲۹۸ K دما، زمان تماس ۱۲ ساعت، حجم محلول مورد آزمایش ۱۰۰ mL، دوز جاذب ۰/۰۵ g

از مقدارهای C_t ، t ، $\ln t$ ، q_t ، $\frac{t}{q_t}$ و \sqrt{t} برای بررسی سینتیک جذب استفاده شد. معادله سینتیکی شبه مرتبه اول^۲ با نتیجه‌های سینتیکی این پژوهش به خوبی مطابقت دارد $(R^2 = 0/9674)$. سازگاری مدل‌های ایلوویچ^۳ و نفوذ درون ذره ای^۴ با نتیجه‌های تجربی به ترتیب با R^2 های ۰/۸۲۸۸ و ۰/۹۳۱۵ تا حدودی رضایت بخش است. معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم^۵ مطابقت چندانی با نتایج نداشته و کنار گذاشته شد.

معادله سینتیکی هر یک از مدل‌های اشاره شده [۶۲-۵۷] به ترتیب عبارت است از:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{شبه مرتبه اول} \quad (31)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_e q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{شبه مرتبه دوم} \quad (32)$$

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(r_0 B) + \frac{1}{B} \ln(t) \quad \text{معادله ایلوویچ} \quad (33)$$

$$q_t = k_1 t^{0.5} + C \quad \text{معادله نفوذ درون ذره‌ای} \quad (34)$$

ترسیم هر یک از معادله‌های سینتیکی ۲۹، ۳۱ و ۳۲ در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs در شکل ۱۴ نشان داده شده است. با دقت در نمودارهای ترسیم شده و R^2 های به دست آمده

(۱) Dubinin-Radushkevich isotherm

(۳) Elovich model

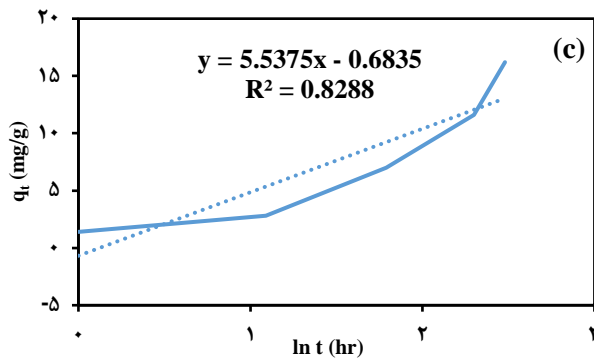
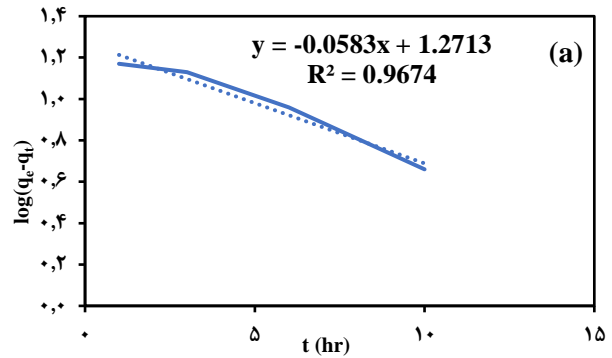
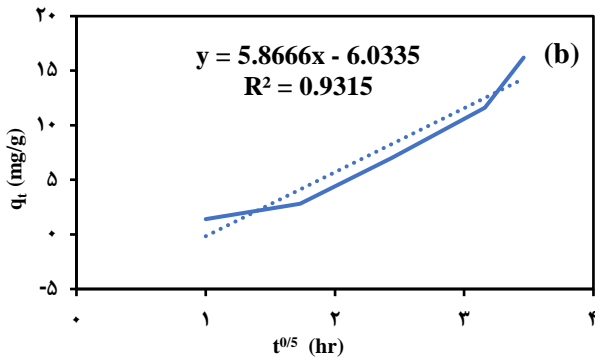
(۵) Pseudo- second- order kinetic

(۲) Pseudo- first- order kinetic (Lagergren equation)

(۴) Intra particle diffusion model

جدول ۴- مقدارهای پارامترهای سینتیکی به دست آمده در مطالعه جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه

شبه مرتبه اول		مدل نفوذ درون ذره‌ای		مدل ایلوویج	
q_e ($mg.g^{-1}$)	۱۸/۶۷	C ($mg.g^{-1}$)	-۶/۰۳	B	۰/۱۸
k_1 (min^{-1})	۰/۱۳۴	K_{dif} ($mg.g^{-1}.min^{-0.5}$)	۵/۸۶	r_0	۴/۹۱
R^2	۰/۹۶۷	R^2	۰/۹۳۱	R^2	۰/۸۲۸

شکل ۱۴- ترسیم مدل‌های سینتیکی (a) شبه مرتبه اول، (b) نفوذ درون ذره‌ای و (c) ایلوویج در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه

ثابت تعادل وابسته به فرایند جذب، نظیر K_L را در چند محاسبه نمود و سپس بر اساس معادله‌های (۱۸) الی (۲۱) به محاسبه توابع ترمودینامیکی جذب پرداخت. تعیین K_L در چند دما (به تعداد کافی) وقت گیر است، اما دارای اعتبار ترمودینامیکی قابل توجه است. از سوی دیگر، در بسیاری از مقالات پژوهشی منتشر شده در ارتباط با مطالعه‌های جذب سطحی، از یک ثابت تعادل شرطی، $K(T)$ ، به شرح زیر استفاده شده است [۶۳، ۶۴]:

$$\text{Adsorbate} + S \rightleftharpoons \text{adsorbate-S} : K(T) = \frac{q_e}{C_e} \quad (35)$$

این ثابت تعادل با آن که شرطی است و از لحاظ ترمودینامیکی کم‌تر قابل دفاع است، کاربردهای زیادی یافته است. با استفاده از این ثابت تعادل شرطی و معادله‌های (۱۸) الی (۲۱)، می‌توان توابع ترمودینامیکی جذب را با رعایت شرطی بودن آن‌ها محاسبه نمود.

آمده می‌توان نتیجه گرفت که مدل سینتیکی شبه مرتبه اول ($R^2 = 0.9674$) با نتیجه‌های سینتیکی به دست آمده در این پژوهش سازگاری خوبی دارد. در عین حال مدل نفوذ درون مولکولی با $R^2 = 0.931$ نیز تا اندازه‌ای با نتیجه‌های تجربی سینتیکی جذب سطحی مورد مطالعه سازگار می‌باشد. ثابت‌های هر یک از معادله‌های به کار رفته از روی شیب و مقدار ثابت خط ترسیم شده محاسبه شده و در جدول ۴ جمع‌آوری شده است.

ترمودینامیک جذب

در ترمودینامیک جذب باید توابع ترمودینامیکی وابسته به جذب مانند تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب، ΔG_{ad}^0 ، تغییر آنتالپی استاندارد جذب، ΔH_{ad}^0 ، تغییر آنتروپی استاندارد جذب، ΔS_{ad}^0 و برخی مشخصه‌های دیگر را بررسی نمود. برای این منظور لازم است که

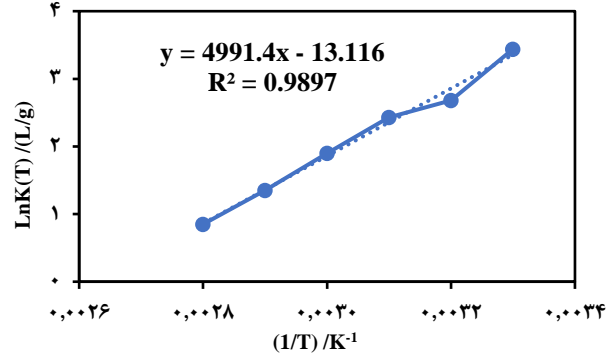
جدول ۵- توابع ترمودینامیکی جذب مورد مطالعه در دمای ۲۹۸K

T/K	ΔG_{ad}^0 (kJ/mol) $\Delta G_{ad}^0 = -RT \ln K(T)$	ΔH_{ad}^0 (kJ/mol)	ΔS_{ad}^0 /kJmol ⁻¹ K ⁻¹
۲۹۸/۰	-۸/۵۲۳	-۴۰/۳۱۲	-۰/۱۰۸

با توجه به مقدار به دست آمده برای ΔH_{ad}^0 ، می توان نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی مورد مطالعه تا حدودی می تواند در ردیف جذب های فیزیکی قرار گیرد. ضمناً فرایند جذب مورد مطالعه در گستره دمایی مورد آزمایش آگزرگونیک^۱ (خودبه خودی و با $\Delta G_{ad}^0 < 0$) و گرماده ($\Delta H_{ad}^0 < 0$) می باشد و با کاهش بی نظمی در سامانه (جاذب-جذب شونده) همراه است ($\Delta S_{ad}^0 < 0$). گرماده بودن فرایند جذب مورد بحث می تواند به جاذبه های واندروالسی برقرار شده میان جذب شونده و جاذب نسبت داده شود.

نتیجه گیری

حضور یون های Cr^{+3} (aq) در پساب های صنعتی و دارویی، در پساب های کارخانجات گوناگون، در پسماندهای کروم دار باعث آلاینده گی محیط زیست می شود و آسیب های زیست محیطی زیادی را بار می آورد. از این رو حذف یون مذکور از محیط های آلوده زیستی شایان اهمیت است. در این پژوهش، حذف یون های Cr^{+3} از فاز آبی توسط جاذب سنتز شده مدنظر قرار گرفت. از نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار شده در این پژوهش به عنوان جاذب برای حذف یون Cr^{+3} (aq) استفاده شد. نتیجه های آزمایش های جذب سطحی انجام شده در این پژوهش نشان داد که FMWCNTs تهیه شده در این کار دارای ظرفیت خوبی برای حذف یون Cr^{+3} از محیط آبی است. درصد جذب در شرایط بهینه به بیش از ۸۶٪ رسید. نتیجه های مشخصه یابی هایی که با فناوری های گوناگون از FMWCNTs به عمل آمد نشان داد که جاذب یاد شده از ویژگی های جالبی مانند برخورداری از مساحت سطح ویژه مناسب، دارا بودن روزنه های زیاد در معیار نانومتری، داشتن اندازه های در حد چند نانومتر و غیره برخوردار است. FMWCNTs تهیه شده در این پژوهش، در پرتو همین ویژگی ها نقش مؤثری را در حذف یون Cr^{+3} از محلول آبی بازی نمود. مقدار بهینه هر یک از عامل های مؤثر بر بازدهی جذب (دوز جاذب، pH، زمان تماس، دما و غلظت اولیه جذب شونده در محلول) از راه آزمایش های جذب سطحی بسیاری تعیین شد. بر این اساس همدمای گوناگونی با نتیجه های تجربی این



شکل ۱۵- ترسیم $\ln K_T$ بر حسب $1/T$ در ارتباط با جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه در دمای ۲۹۸K

بدین ترتیب لازم است آزمایش جذب سطحی را در چند دما (به تعداد کافی) در شرایط ثابت ماندن سایر عامل ها به انجام رساند. در مطالعه ترمودینامیکی جذب یون یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs، آزمایش جذب مطابق شرح BM در هر یک از دماهای ۲۵/۰ °C، ۳۵/۰ °C، ۴۵/۰ °C، ۵۵/۰ °C، ۶۵/۰ °C و ۷۵/۰ °C که سایر عامل ها روی مقدارهای بهینه خود ثابت نگهداشته شده بودند، به دقت انجام شد. مقدارهای ثابت عبارت بودند از:

۱۰ mg/L C_0 ، pH ۶، ۲۹۸ K دما، زمان تماس ۱۲ ساعت، حجم محلول مورد آزمایش ۱۰۰ mL، دوز جاذب ۰/۰۵ g

به کمک نتیجه های تجربی به دست آمده، مقدارهای هر یک از C_e و q_e در هر دما اندازه گیری یا محاسبه شد و نتیجه های آن در شکل ۱۵ نشان داده می شود. در شکل ۱۵ ترسیم $\ln K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ برای جذب یون Cr^{+3} (aq) توسط جاذب FMWCNTs در شرایط بهینه مشاهده می شود. با خطی در نظر گرفتن ترسیم مذکور، می توان ΔH_{ad}^0 و ΔS_{ad}^0 را به ترتیب از شیب و مقدار ثابت خط نتیجه گرفت.

در هر دما از معادله $\Delta G_{ad}^0 = -RT \ln K_T$ قابل محاسبه است. باید در نظر داشت که هم $K(T)$ و هم ΔH_{ad}^0 و ΔS_{ad}^0 به دست آمده از آن شرطی هستند، ضمناً دو تابع ترمودینامیکی آخری ثابت و مستقل از دما در نظر گرفته شده اند.

در جدول ۵ تابع های ترمودینامیکی جذب مورد مطالعه در دمای ۲۹۸/۰K فهرست شده است.

(۱) Exergonic

(به ویژه کاتیون‌هایی که هیدروکسیدشان نامحلول است). pH به کار رفته در جذب کاتیون‌های دارای هیدروکسیدهای نامحلول باید به گونه‌ای باشد که حاصل ضرب یونی کاتیون مورد نظر در pH و غلظت مورد استفاده کوچک‌تر از ثابت حاصل ضرب حالیت هیدروکسید نامحلول مربوط به آن‌ها باشد. این نکته مهم و کلیدی در مطالعه جذب یون‌های $\text{Cr}^{+3}(\text{aq})$ توسط جاذب سنتز شده در این پژوهش به دقت مدنظر قرار گرفت و شرایط تجربی مناسب برای آن مراعات شد.

پژوهش مقایسه شد و معلوم شد که هم‌دمای فروندلش با نتیجه‌های این پژوهش سازگاری بیشتری را دارد. در همان حال، ثابت‌های هر هم‌دمای مورد استفاده محاسبه و گزارش شد. از بررسی‌های سینتیکی جذب یون Cr^{+3} توسط جاذب FMWCNTs این نتیجه به دست آمد که معادله شبه مرتبه اول سازگاری بیشتری را با نتیجه‌های تجربی این پژوهش دارد. افزون بر آن مدل‌های ایلوویج و نفوذ درون ذره‌ای نیز تا حدودی با نتیجه‌های سینتیکی این پژوهش سازگار است. بررسی‌های ترمودینامیکی جذب نشان داد که جذب یون $\text{Cr}^{+3}(\text{aq})$ بر روی جاذب FMWCNT در گستره دمایی مورد آزمایش اگزروگنیک (خود به خودی و با $\Delta G^0_{\text{ad}} < 0$) است و افزون بر آن، گرماده است. بر این اساس، جاذبه‌های واندروالسی می‌تواند عامل اگزروگنیک بودن و گرمادهی قلمداد شود. کاهش بی‌نظمی ($\Delta S^0_{\text{ad}} < 0$) در جریان فرایند جذب می‌تواند در نتیجه فرونشست یون‌های $\text{Cr}^{+3}(\text{aq})$ بر روی سطح جاذب باشد. انتخاب pH مناسب در جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها دارای اهمیت زیادی است

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۱۲

مراجع

- [1] Jovanovic-Petersen I., Gutierrez M., Peterson CM., [Chromium Supplementation for Gestational Diabetic Women Improves Glucose Tolerance and Decreases Hyperinsulinemia](#), *J. Am. Coll. of Nutr.*, **14**: 530 (1995).
- [2] Zhou G., Wang Y., Wang J., Qiao W., Long D., Ling H., [Effective Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Adsorption on Mesoporous Carbon Microspheres](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **462**: 200-207. (2016).
- [3] Dehghani M H., Taher M.M., Bajpai A.K., Heibati B., Tyaqi I., Asif M., [Removal of Noxious Cr \(VI\) Ions Using Sigle- Walled Carbon Nanotubes](#), *Chem. Eng. J.*, **279**: 344-352 (2015).
- [4] Slavinskaya G.V., Selemenev V.F., [Ozonation of Fulvic Acids of Natural Waters in Aqueous Solutions](#), *Russ. J. Appl. Chem.*, **76(9)**: 1472-147 (2003)
- [5] Shokri A.A., [Kinetic Study and Application of Electro-Fenton Process for the Remediation of Aqueous Environment Containing Toluene in a Batch Reactor](#), *Russ. J. Appl. Chem.*, **90(3)**: 452-457 (2017).
- [6] Barkat M., Chegrouche S., Mellah A., Bensmain B., Nibou D., Boufatit M., [Application of Algerian Bentonite in the Removal of Cadmium \(II\) and Chromium \(VI\) from Aqueous Solutions](#), *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, **4(4)**: 210 (2014).
- [7] Grekov K.B., [Application of the Nanofiltration Method in Systems for Recycling of Washing Water in Photographic Development of Motion-Picture Films](#), *Russ. J. Appl. Chem.*, **78(4)**: 599-601 (2005).
- [8] Raji C., Anirudhan T.S., [Batch Cr \(VI\) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics](#), *Water Res.*, **32(12)**: 3772-3780 (1998).

- [9] Malkoc E., Nuhoglu Y., [Investigations of Nickel \(II\) Removal from Aqueous Solutions Using Tea Factory Waste](#), *J. Hazard. Mater.*, **127(1-3)**: 120-128 (2005).
- [10] Demirbas E., Kobya M., Senturk E., Ozkan T., [Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium \(VI\) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes](#), *Water Res.*, **30(4)**: 533-539 (2004).
- [11] Bari F., Begum N., Jamaludin S.B., Hussin K., [Extraction and Separation of Cu \(II\), Ni \(II\) and Zn \(II\) by Sol-Gel Silica Immobilized with Cyanex 272](#), *Hydrometallurgy*, **96(12)**: 140-147 (2009).
- [12] Madrakian T., Afkhami A., Ahmadi M., Bagheri, H., [Removal of some Cationic Dyes from Aqueous Solutions using Magnetic-Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *J. Hazard. Mater.*, **196**: 109-114 (2011).
- [13] Javier Benitez, F., Acero, J. L., Real, F. J., Rold. 418.z, and Rodriguez, E. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**: 858 (2011).
- [14] Morse A., Jackson A., [Fate of Amoxicillin in Two Water Reclamation Systems](#), *Water, Air, Soil Pollut.*, **157**: 117-132 (2004).
- [15] Zhou P., Su C., Li B., Qian, Y., [Treatment of High-Strength Pharmaceutical Wastewater and Removal of Antibiotics in Anaerobic and Aerobic Biological Treatment Processes](#), *J. Environ. Eng.*, **132**: 129 (2006).
- [16] Elmolla E.S., Chaudhuri M., [Combined Photo-Fenton-SBR Process for Antibiotic Wastewater Treatment](#), *J. Hazard. Mater.*, **192**: 1418-1426 (2011).
- [17] Andreozzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N., [Antibiotic Removal from Wastewaters: The Ozonation of Amoxicillin](#), *J. Hazard. Mater.*, **122**: 243-250 (2005).
- [18] Zazouli M.A., Susanto H., Nasser S., Ulbricht M., [Influences of Solution Chemistry and Polymeric Natural Organic Matter on the Removal of Aquatic Pharmaceutical Residuals by Nanofiltration](#), *Water Res.*, **43**: 3270-3280 (2009).
- [19] Goher M.E., Hassan A.M., Abdel – Moniem I.A., Fahmy A.H., Abdo M.H., EI- Sayeel S.M., [Removal of Aluminum, Iron and Manganese Ions from Industrial Wastes using Granular Activated Carbon and Amberlite IR 120 H](#), *The Egyptian j. Aqua Res.*, **41(2)**: 155-164 (2015).
- [20] Liu H., Liang S., Gao J., Ngo H.H., Guo W., Guo Z., [Enhancement of Cr\(VI\) Removal by Modifying Activated Carbon Developed from Zizania Caduciflora with Tartaric Acid during Phosphoric](#), *Chem. Eng. J.*, **246**: 168-174 (2014).
- [21] Ahmadi K., Ghaedi M., Ansari A., [Comparison of Nickel Adoped Zinc Sulfide and/ or Palladium Nano Particle Loaded on Activated Carbon as Efficient Adsorbents for Kinetic and Equilibrium Study of Removal of Congo Red Dye](#), *Spectrochim. Acta a.*, **136**: 1441-1449 (2014).
- [22] Iijima S., [Helical Microtubules of Graphitic Carbon](#), *J. Nature*, **354**: 56-58 (1991).
- [23] Iijima S., Ichihashi T., [Single-Sell Carbon Nanotubes of 1-Nmdiameter](#), *J. Nature*, **363**: 603-605 (1993).

- [24] Yang K., Zhu I., Xing B., [Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon by Carbon Nonomaterials](#), *J. Environ. sci. technol.*, **40**: 1855-1861 (2006).
- [25] Yang K., Wang X., Zhu I., Xing B., [Competitive Sorption of Pyrene, Phanthrene, and Naphthalene on Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *J. Environ. Sci. Technol.*, **40**: 5804-5810 (2006).
- [26] Moradi O., Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Norouzi M., [Application of Carbon Nanotubes in Nanomedicine: New Medical Approach for Tomorrow](#), *iGi, Global*, **39**: (2015).
- [27] Sadegh H.R., Goma A.M.A., Agarwal S., Gupta V.K., [Surface Modification of MWCNTs with Carboxylic-to-Amine and Their Superb Adsorption Performance](#), *Int. J. Environ. Res.*, **13**: 523-531(2019).
- [28] Goma A.M.A., Lih Teo E.Y., Aboelazm E.A.A., Sadegh H.R., Memar A.O.H., Shahryari-Ghoshekandi R., Chong KF., [Capacitive Performance of Cysteamine Functionalized Carbon Nanotubes](#), *Mater. Chem. Phys.*, **197**: 100-104 (2017).
- [29] Aviles F., Cauich-Rodriguez J. V., Moo-Tah L., May-Pat A., Vargas-Coronado R., [Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization](#), **47**: 2970-2975 (2009).
- [30] Gupta V.K., Tyagia I., Agarwala S., Moradid O., Sadegh H., Shahryari-ghoshekandid R., Makhloufe A.S.H., Goodarzi M., Garshasbig A, [Study on the Removal of Heavy Metal Ions from Industry Waste by Carbon Nanotubes, Effect of the Surface Modification-A Review](#), *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **46**: 93-118 (2015).
- [31] Sadegh H.R., Zare K., Maazinejad B., Shahryari-ghoshekandi., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V.K., [Synthesis of MWCNT-COOH-Cysteamine Composite and its Application for Dye Removal](#). *J. Mol. Liq.*, **215**: 221-228 (2016).
- [32] Sadegh H.R., Goma A.M.A., Hamdy Makhlof A.S., Chong K.F., Alharbi N.S., Agarwal S., Gupta V.K., [MWCNTs-Fe₃O₄ Nanocomposite for Hg \(II\) High Adsorption Efficiency](#). *J. Mol. Liq.*, **258**: 345-353 (2018).
- [33] Taghi samadi M., Shokoohi R., Araghchian M., Tarlani A, [Amoxiciline Removal from Aquatic Solutions using Multi Walled Carbon Nanotubes](#), *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* , **24(117)**: 103-115 (2014).
- [34] Aghaie M., Aghaie H., “[An Introduction to Chemical Thermodynamics of Solids](#)”, Sections (7-8) (2009).
- [35] Sharifi A., Montazer Ghaem., Naeimi A., Rajabi Abhari A., Vafae., Goma A.M.A., Sadegh H.R., [Investigation of Photocatalytic Behavior of Modified ZnS:Mn/MWCNTs Nanocomposite for Organic Pollutants Effective Photodegradation](#). *J. Environ. Manag.*, **247**: 624-632 (2019).
- [36] Gupta V.K., Agarwal S., Bharti A.K., Sadegh H.R., [Adsorption Mechanism of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for Advanced Cu \(II\) Removal](#). *J. Mol. Liq.*, **230**: 667-673 (2017).
- [37] Sadegh H.R., Shahryari-Ghoshekandi R., Agarwal S., Tyagi I., Asif M., Gupta V.K., [Microwave-Assisted Removal of Malachite Green by Carboxylatem Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes: Kinetics and Equilibrium Study](#), *J. Mol. Liq.*, **206**: 151-158 (2015).

- [38] Langmuir I., *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. J. Am. Chem. Soc.*, **38(11)**: 2221-2295 (1916).
- [39] Barmaki Z., Aghaie H., *Kinetic and Thermodynamic Study of Chromium Picolinate Removing from Aqueous Solution onto the Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes: Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCE)*, **40(3)**: 765-779 (2021).
- [40] Pashai Gatabi M., Milani Moghaddam H., Ghorbani M., *Efficient Removal of Cadmium using Magnetic Multi Walled Carbon Nanotube Nano Adsorbents: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study, J. Nanopart Res.*, **18**: 189 (2016).
- [41] Moradi O., Zare K., Monajjemi M., Yari M., Aghaie H., *The Studies of Equilibrium and Thermodynamic Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solution onto SWCNTs and SWCNT COOH Surfaces, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **18**: 285-302 (2010).
- [42] Mahmoodi Z., Aghaie H., Fazaeli R., *Adsorption Study of Violet 8 and Congo Red Dyes onto Aloe Vera, Phys. chem. Res.*, **7(3)**: 547-560 (2019).
- [43] Rajabzadeh M., Aghaie H., Bahrami H., *Thermodynamic Study of Iron(III) Removing by the Synthesized- α -Alumina Powder and Evaluating the Corresponding Adsorption Isotherm Models using Response Surface Method, Arab. J. chem.*, (2019).
- [44] Kondabey J., Ghorbani M.H., Aghaie H., Fazaeli R., *Study of the Adsorption and Photo Catalyst Properties of Copper Oxide with Different Morphologies in Removal of Cr(III) from Aqueous Media. J. water sci. technol.* **80(5)**: 827-835 (2019).
- [45] Rengaraj s., Jooc k., Kim Y., Yi y., *Kinetics of Removal Chromium from Water and Electronic Process Waste Water by Ion Exchange Resins: 1200H, 1500H and IRN97H, J. Hazard. Mater.*, **102**: 257-275 (2003).
- [46] Moghaddam M., Rahdar S., Taghavi M., *Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Saxaul Tree Ash. Iran. J. Chem. Chem. Eng, (IJCCE)* **35 (3)**: 45-52(2016).
- [47] Demirbasa E., Kobyab M., Senturkb E., Ozkana T., *Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes, Water SA*, **30**: 4 (2004).
- [48] Olgun A., Atar N., *Removal of Copper and Cobalt from Aqueous Solution onto Waste Containing Boron Impurity. Chem. Eng. J.*, **167(1)**: 140-147 (2011).
- [49] Lu C., Chiu H., Liu C., *Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution by Purified Nano Tubes, Kinetics and Equilibrium Studies, Ind. Eng. chem. Res.*, **45**: 2850-2855 (2006).
- [50] Kanthapazham R., Ayyavu C., Mahenirad A.S., *Removal of Pb (II), Ni (II), Cd (II) Ion in Aqueous Media using Functionalized MWCNT Wrapped Polypyrrole Nano Composite, Desalination and water treatment*, **57(36)**: 16871-16885 (2016).
- [51] Moradi O., *The Removal of Ion by Functionalized Carbon Nanotube Equilibrium Isotherm and Thermodynamic Studies .J. Chem. Biochem. Eng.*, **25(2)**: 222-240 (2011).

- [52] Moradi O., Zare K., Adsorption of pb (II), cu (II), cd (II) Ions in Aqueous Solution on SWCNTS and SWCNT-COOH Surfaces Kinetics Studies. *J. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **19**: 628-652 (2011).
- [53] Kalavathy H., Karthik B., Miranda L. R., Removal and Recovery of Ni and Zn from Aqueous Solution using Activated Carbon from Hevea Brasiliensis: Batch and Column Studies. *Colloids Surf., B Biointerfaces.*, **78(2)**: 291-302 (2010).
- [54] Faghihian H., Rasekh M., Removal of Chromate from Aqueous Solution by a Novel Clinoptilolite Polyanillin Composite, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.(IJCCE)*, **33(1)**: 1-130 (2014).
- [55] Esmaeili A., Ghasemi S., Zamani F., Investigation of Cr (VI) Adsorption by Dried Brown Algae *Sargassum sp* and Its Activated Carbon, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.(IJCCE)*, **31(4)**: 1-136 (2012).
- [56] Ho Y.S., McKay G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, **34(5)**: 451-465 (1999).
- [57] Malkoc E., Removal Ni (II) from Aqueous Solutions using Cone Biomass of Thuja Orientalis, *J. Hazard. Mater.*, **137(2)**: 899-908 (2006).
- [58] Ho Y S., "Adsorption of Heavy Metals from Waste Streams by Peat", *Ph. D. Thesis, The University of Birmingham.* (1995).
- [59] Ho Y.S., McKay G., Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, *Process Saf. Environ.*, **76(2)**: 183-191 (1998).
- [60] Khezami L., Capart, R., Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies, *J. Hazard. Mater.*, **123(1-3)**: 223-231 (2005).
- [61] Rajaei G., Aghaie H., Zare K., Aghaie M., Adsorption of Cu (II) and Zn (II) Ions from Aqueous Solutions onto Fine Powder of *Typha latifolia* L. Root: Kinetics and Isotherm Studies, *Res. Chem. Intermed.*, **39**: 3579-3594 (2013).
- [62] Ho Y.S., McKay G., Batch Lead (II) Removal from Aqueous Solution by Peat: Equilibrium and Kinetics, *Trans I Chem. E*, **77(part B)**: 165-173 (1999).
- [63] Teker M., Imamoğlu M., Saltabaş Ö., Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon from Rice Hulls, *Turk. J. Chem.*, **23(2)**: 185-192 (1999).
- [64] Gu H., Lou H., Ling D., Xiang B., Guo Z., Polystyrene Controlled Growth of Zerovalent Nano Iron / Magnetite on a Sponge-Like Carbon Matrix Toward Effective Cr (VI) Removal from Polluted Water, *RSC Adv.*, **6**: 110234-110145 (2016).