

حذف کرم شش ظرفیتی از آب با نانوگرافن متخلخل عاملدار مگنت شده (NPG/Fe₃O₄@COOH)

ساناز فتحی^۱، روشنگ رضایی کلانتری^{۲*}، علیمراد رشیدی^۳، عبدالرضا کرباسی^۴

۱. دانشجوی دکتری آلودگی‌های محیط‌زیست، گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست و انرژی دانشگاه علوم و تحقیقات تهران
sanazfathi2@gmail.com

۲. استاد مرکز تحقیقات علوم و تکنولوژی بهداشت محیط، تهران

rashidiam@gmail.com

۳. دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت تهران

akarbasi@ut.ac.ir

۴. دانشیار دانشکده مدیریت محیط‌زیست، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۲/۲۲

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۵/۶/۲۹

چکیده

در این مطالعه برای حذف کروم شش ظرفیتی از آب، نانوگرافن متخلخل سنتز شد و با کربوکسیل عاملدار و سپس با نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ و Fe₂O₃ مگنت گردید (NPG/Fe₃O₄@COOH). مغناطیسی کردن جاذب سنتز شده برای کاهش آثار نامطلوب نانوذرات مگنت شده و جداسازی جاذب و جذب‌شونده از محلول‌های آبی انجام شده است که این فرایند با استفاده از آهن‌ربایی قوی به راحتی، در کمترین زمان و هزینه صورت گرفت. مورفولوژی و سایر مشخصات جاذب NPG/Fe₃O₄@COOH با استفاده از تکنیک‌های SEM, TEM و FT-IR تعیین شد. اثر پارامترهای مختلف همچون pH محلول، زمان جذب، دز جاذب، دما و غلظت اولیه کروم در روند کاهش غلظت آلاینده بررسی و مقادیر بهینه هر کدام از فاکتورها مشخص شد. ایزوترم‌های جذب با استفاده از دو مدل ایزوترم لانگمایر و فروندلیچ و معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم بررسی شد. نتایج نشان‌دهنده همخوان بودن میزان جذب با مدل ایزوترم لانگمایر و معادله سینتیکی شبه درجه دوم است. بررسی ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب با افزایش بی‌نظمی همراه و گرماگیر است. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که نانوجاذب سنتز شده به دلیل جداسازی راحت و سریع از محلول جاذب مؤثری برای حذف آلاینده‌ها، به ویژه فلزات سنگین، از آب و فاضلاب در صنعت کاربرد دارد.

کلیدواژه

ایزوترم، ترمودینامیک، جذب سطحی، فلزات سنگین.

۱. سرآغاز

کم می‌شود (Luo et al., 2013). روش‌های متفاوتی برای حذف آن از محلول‌های آبی به کار می‌رود، همانند ته‌نشینی (Mukhopadhyay et al., 2007)، اکسایش و احیا (Farrell & Breslin, 2004)، اولترافیلتراسیون (Fu & Wang, 2011)، و جذب سطحی (Chen et al., 2010)، که در این مطالعه از روش جذب سطحی استفاده شده است. بسیاری از مواد آلی و غیرآلی همانند کربن فعال

کروم و ترکیبات آن در پساب سمی تولیدی بسیاری از فرایندهای صنعتی مانند آبکاری، چرم، سیمان، پوسته و رنگرزی به‌وفور یافت می‌شود (Kobyta, 2004). کروم شش ظرفیتی یکی از اشکال بسیار سمی کروم برای بهداشت و سلامت انسان‌هاست. سمیت بالای این فلز باعث مشکلات جدی برای اکوسیستم حتی در غلظت‌های

نانو ذرات آهن مغناطیسی شده و $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4$ استفاده می‌کنند که جاذب ایده‌آلی برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی است، اما همچنان که استفاده از خواص مغناطیسی در جداسازی جاذب از محلول آبی مورد نیاز و مفید است، آثار منفی بر راندمان جذب دارد، چرا که ممکن است فضای فعال روی سطح جاذب برای جذب آلاینده توسط نانو ذرات مغناطیسی پر شود و از راندمان جذب بکاهد. سپس، به منظور بهبود انتخابی حذف فلز سنگین کروم شش ظرفیتی با کربوکسیل عامل‌دار شود ($\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$). جداسازی فاز جامد از مایع با استفاده از آهن‌ربای دستی ساده صورت می‌گیرد و جاذب جدا شده مجدداً در فرایند جذب به کار می‌رود (Li et al., 2012). از اهداف این پژوهش علاوه بر سنتز گرافن متخلخل و تعیین مشخصات سطح جاذب سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های مختلفی چون SEM, TEM, XRD و FT-IR، استفاده از نانو جاذب جدید مگنت شده است به منظور تعیین شرایط اپتیمم بر فاکتورهای جذب همانند pH محلول، زمان جذب، دوز جاذب، دما و غلظت اولیه کروم در روند کاهش غلظت آلاینده.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد

تمامی مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شد. مواد مورد نیاز شامل اکسید آهن (II) و (III)، محلول آمونیاک (۹۹٪)، اتانول (۲۸٪)، آب مقطر برای انجام تمامی مراحل آزمایش و پودر دی‌کرومات پتاسیم به عنوان منبع فلز سنگین کروم است. برای تنظیم میزان pH محلول از هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلرید ۱/۱ نرمال استفاده شد. همچنین، برای جداسازی جاذب از محلول آبی از آهن‌ربای قوی با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا و ابعاد ۱۰ در ۵ با قطر ۵ سانتی متر استفاده شد.

(Wu et al., 2011)، گرافن (Daifullah et al., 2007)، پیرولیت (Balan et al., 2013)، خاکاره (نبی و فاضلی‌پیشه، ۱۳۷۷)، هسته عناب و سنجد (فدایی و همکاران، ۱۳۹۲)، مواد زاید بیولوژیکی (Aliabadi et al., 2012) و دولومیت (Aliabadi et al., 2012) برای حذف یون‌های فلزی و مواد آلی به کار گرفته شده است. گرافن به دلیل هدایت الکتریکی و ویژگی‌های فیزیکی و سطح تخلخل ویژه در تحقیقات مشابهی استفاده شده است (Novoselov et al., 2005). گرافن متخلخل، انعطاف‌پذیری، پایداری، هدایت الکتریکی و سطح تخلخل بالا و ویژگی‌های مناسب جهت جذب فلزات سنگین را دارد (Morozov et al., 2008b). نتایج آزمایش‌های اخیر نشان داد که گرافن جاذب مناسب برای حذف فلزات سنگین (Wang et al., 2011; Yang et al., 2009) ذرات (London et al., 2013; Alvarez et al., 2011)، و یون فلورید (Yu et al., 2011) از محلول‌های آبی است.

برای حذف فلزات سنگین از محلول با استفاده از اکسید گرافن از انواع گرافن‌های تولید شده استفاده می‌شود، زیرا گرافن دارای سطح تخلخل بالا، انعطاف‌پذیری، پایداری و قابلیت هدایت الکتریکی است که ویژگی‌های بسیار مناسبی برای جذب فلزات سنگین در مقیاس صنعتی محسوب می‌شود (Morozov et al., 2008a). برای تسهیل در جداسازی فاز جاذب از محلول آبی از خاصیت مغناطیسی نانو ذرات آهن Fe_2O_3 و Fe_3O_4 و برای جداسازی فاز جاذب از محلول آبی به جای روش‌های قدیمی و هزینه‌بری همچون فیلتراسیون و سانتریفیوژ استفاده می‌شود (Bhaumik et al., 2011; Zhao et al., 2010).

گرافن با داشتن سطح ویژه بالا یکی از همین جاذب‌ها به‌شمار می‌آید، اما با وجود ظرفیت جذب بالا، به دلیل اندازه کوچک جداسازی نانو ذرات از محلول آبی، استفاده از آن مشکل است. مخلوط کردن گرافن با نانو ذرات مغناطیسی جداسازی آن را از محلول‌های آبی راحت‌تر کرده است (Siu et al., 2011). بدین منظور، NPG را با

میلی لیتر آب مقطر حل کردیم و این محلول را تحت گاز N_2 به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه با دور میکسر بالا به محلول گرافن افزودیم و پس از ۱۰ الی ۱۵ دقیقه تحت دمای ۸۰ درجه با دور میکس بالا میزان ۵ سی سی آمونیاک ۲۸ درصد را به صورت قطره ای اضافه کردیم. ضمن نگاه داشتن آهن ربا در ته بشر، محلول را سه یا چهار بار با اتانول و سپس آب مقطر شسته دادیم و جاذب را در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در آون خشک کردیم (Li et al., 2011; Chandra et al., 2010).

۵.۲. تعیین مشخصات جاذب سنتز شده

مورفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوجاذب مغناطیسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل فیلیپس XL۳۰ و مورفولوژی جاذب عاملدار سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی انتقالی TEM مدل فیلیپس EM۲۰۸ بررسی شد. طیف سنج FTIR از نانو گرافن متخلخل عاملدار مگنت شده با دستگاه اسپکتوفتومتر Varian 3100, USA و با استفاده از تکنیک قرص KBr اندازه گیری شد.

۶.۲. آزمایش های جذب سطحی کروم (VI)

برای تهیه محلول کروم ۰/۲۸۳ گرم از پودر دی کرومات پتاسیم در ۱ لیتر آب دو بار تقطیر شده حل شد. محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر (محلول استوک) کروم تهیه شد. pH محلول با استفاده از NaOH و HCl با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم شد. از این محلول برای تهیه محلول های استاندارد و انجام آزمایش های جذب استفاده شد. کروم موجود در آب با نانو گرافن متخلخل هیبریدی عاملدار شده در شرایط متفاوتی از pH، زمان تماس، دوز جاذب، دوز آلاینده و دما برای اعلام شرایط بهینه هر کدام از این فاکتورها بررسی شد. سپس، به کمک آهن ربایی قوی (با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا و ابعاد ۱۰ در ۵ با قطر ۵ سانتی متر) فاز جامد از محلول جدا شد تا میزان کروم شش ظرفیتی باقیمانده در محلول با دستگاه جذب اتمی (7400CE CECIL) اندازه گیری و ظرفیت جذب محاسبه شود.

۲.۲. سنتز نانو گرافن متخلخل NPG

برای سنتز گرافن در حجم وسیع و ارزان قیمت ترسیب شیمیایی بخار (CVD) روشی امیدوارکننده است (Park et al., 2015). در این روش برای سنتز مستقیم گرافن متخلخل ۵ گرم نفتالین را منبع کربنی برای استخراج گرافن در تیوپ کوارتزی راکتور قراردادیم. سپس با پشم سنگ محیط جامد و کاتالیست (شامل ورقه ای مسی) را از هم جدا کردیم. تشکیل گرافن در راکتور روی فلزاتی چون مس (Muñoz & Gómez-Aleixandre, 2013)، نیکل (Reina et al., 2008) و جزآن گزارش شده است که در این میان مس به دلیل هزینه پایین و انعطاف پذیری انتخاب مناسب تری برای سنتز گرافن بوده است. در گام بعدی تیوپ را در درون راکتور قراردادیم و تا دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت حرارت دادیم و با عبور گاز هیدروژن سطح کاتالیست مس فعال شده و نانو گرافن روی مس شکل گرفت (Li et al., 2009).

۳.۲. عاملدار کردن نانو گرافن متخلخل

NPG@COOH

برای عاملدار کردن گرافن متخلخل با کربوکسیل، ۱ گرم گرافن را در ۲۵ سی سی اسید نیتریک و ۷۵ سی سی اسید سولفوریک به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه در حمام اولتراسونیک گذاشتیم. سپس، با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو دادیم و برای خشک شدن جاذب را در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت در آون قراردادیم.

۴.۲. مغناطیسی کردن نانو گرافن متخلخل عاملدار

شده NPG/Fe3O4@COOH

نانو گرافن عاملدار در روشی که در تحقیقات قبل انجام شده بود با با اندکی تغییرات اعمال شده مغناطیسی شد (Juang et al., 2010). برای انجام این کار، نخست ۰/۹ گرم گرافن را به همراه ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰ الی ۶۰ درجه در حمام اولتراسونیک قراردادیم. سپس، ۱۰ گرم $FeCl_3$ و ۴ گرم $FeCl_2$ را در ۲۵

۷.۲. تعیین ایزوترم، ترمودینامیک و سینتیک جذب

کروم (VI)

ایزوترم مهم ترین پارامتر در طراحی سیستم های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب جاذب است. در مطالعه حاضر، به منظور بررسی حالت تعادل ماده جذب شونده بین فاز جامد و مایع از مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه ای و یکنواخت و همگن ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که رابطه خطی آن به صورت زیر است (Kakavandi et al., 2013).

$$\frac{C_0}{q_0} = \frac{C_0}{q_0} + \frac{1}{K_L q_0} \quad (1)$$

که در این رابطه q_0 حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم، K_L ثابت لانگمیر (لیتر بر میلی گرم)، C_e غلظت تعادلی کروم بر حسب میلی گرم بر لیتر و q_e مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم است. پارامترهای q_0 و K_L به ترتیب عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e است. ویژگی های اساسی و نوع فرایند جذب در مدل لانگمیر با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد R_L مشخص می شود، به طوری که مقادیر $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی، $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر و $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب را نشان می دهد. فاکتور R_L با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

لازم به ذکر است در رابطه (۲) میزان C_0 غلظت اولیه کروم قبل از جذب سطحی است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده و رابطه خطی آن به صورت زیر است.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

در این رابطه C_e غلظت تعادلی کروم بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، k_F و n ثابت های فروندلیچ

به ترتیب ظرفیت و مطلوبیت فرایند جذب را نشان می دهد. مقادیر پارامترهای n و k_F به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln C_e$ در مقابل $\ln q_e$ تعیین می شود. در این مدل مقادیر n کمتر از ۱ نشان دهنده جذب ضعیف و مقدار بین ۱ تا ۲ جذب مشکل و مقادیر بین ۲ تا ۱۰ جذب مطلوب است (Iram et al., 2010).

به منظور مطالعه سینتیک جذب کروم روی نانو ذرات مغناطیسی $NPG/Fe_3O_4@COOH$ دو معادله سینتیکی شامل معادله شبه درجه اول و شبه درجه دوم به منظور مدل سازی جذب فلز سنگین کروم روی نانو جاذب سنتز شده استفاده شد. معادله خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به صورت روابط (۴) و (۵) بیان می شود.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

که در این رابطه q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب کروم در زمان تعادل، زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم و k_1 ضریب سرعت بر حسب یک بر دقیقه و k_2 ثابت واکنش معادله شبه درجه دوم بر حسب میلی گرم بر گرم بر دقیقه است.

در مطالعات ترمودینامیکی جذب مقادیر آنتالپی استاندارد (ΔH°)، انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) از طریق روابط زیر به دست می آید.

$$\ln kd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

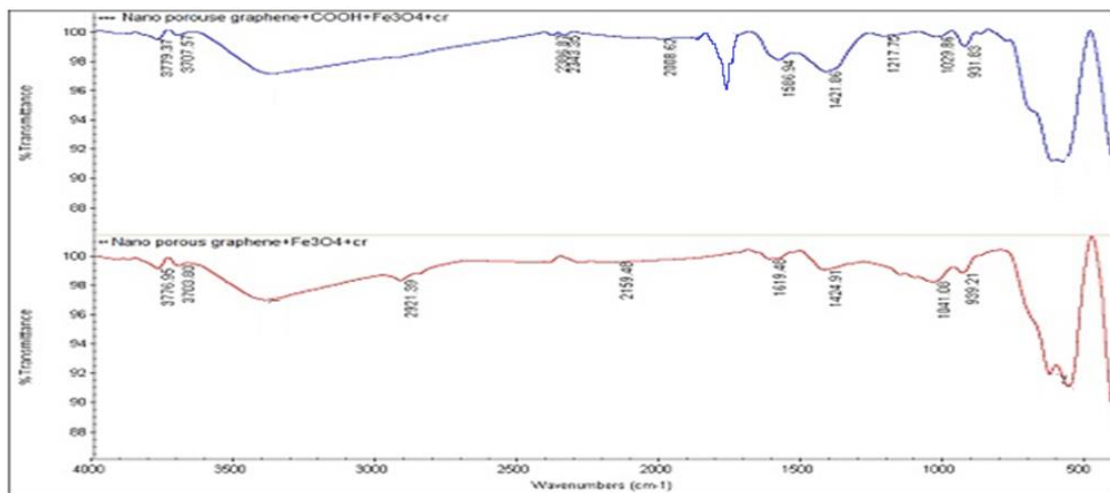
در فرمول k_d مقدار پارامتر q_e مقدار کروم جذب شده در شرایط تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم و پارامتر C_e همان میزان کروم باقیمانده در محلول پس از فرایند جذب بر حسب میلی گرم بر لیتر است. پارامتر R ثابت جهانی گازها (۰/۰۸۳۱۴۰۰ بر حسب ژول بر مول) و T میزان درجه حرارت محلول بر حسب کلوین است. از نمودار خطی $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ مقادیر ΔH° که همان شیب خط و ΔS° و عدد عرض از مبدأ نمودار فوق است به دست می آید (Kakavandi et al., 2013; Fathi et al., 2016).

طول موج $1421,86 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده پیوندهای آروماتیکی C=C و پیوند آکوکسی C-O در محدوده 1029 cm^{-1} است (Ji et al., 2011). مورفولوژی، اندازه و سطح نانو گرافن متخلخل به وسیله SEM در شکل ۱ب و در قسمت ج نمایی از جاذب $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$ حاصل از تصویر میکروسکوپ الکترونیکی TEM، همچنین نحوه قرارگیری نانو ذرات آهن روی جاذب سنتز شده نمایش داده شده است. ساختار مورفولوژی جاذب در شکل TEM نشان از تراکم بالای Fe_3O_4 روی جاذب و همکنشی لایه‌های جاذب و نانو ذرات مغناطیسی است (شکل ۱).

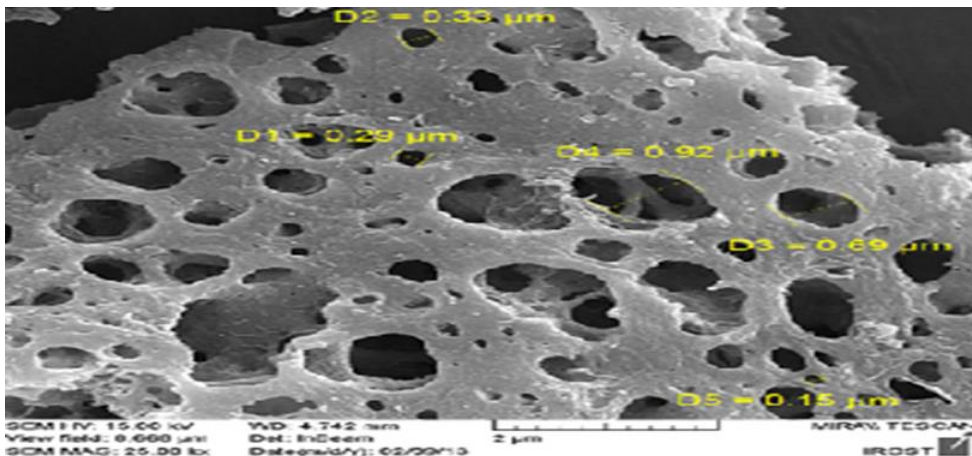
۳. نتایج

۱.۳. تعیین مشخصات نانو گرافن متخلخل مغناطیسی عاملدار شده

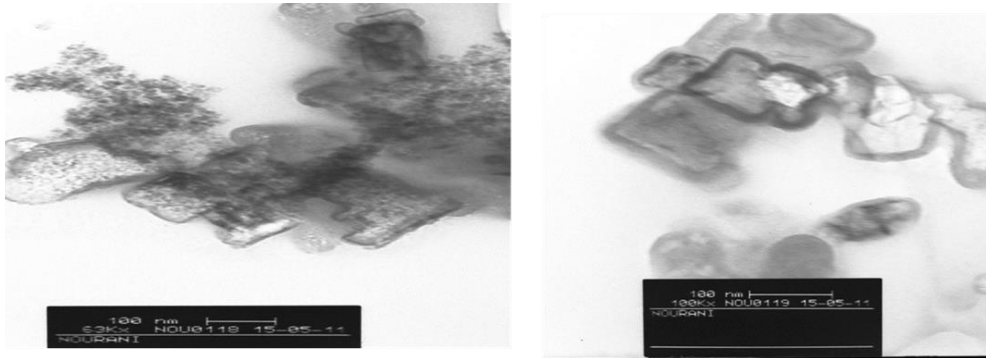
تصاویر مربوط به مشخصات گروه نانو ذرات مغناطیسی جاذب سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. طیف‌سنج FTIR برای دو ماده نانو گرافن متخلخل عاملدار شده قبل و بعد از جذب کروم در شکل ۱الف آورده شده است. طول موج 582 cm^{-1} نشان از پیوند بین گروه‌های Fe-O در اشکال چهاروجهی است (Badruddoza et al., 2013). در این طیف‌سنج موج 1586 cm^{-1} مربوط به تشعشعات ارتعاشات C=O است (Gong et al., 2011). گروه‌های در



الف) طیف FTIR گرافن متخلخل مگنت عاملدار و بدون عامل



ب) تصویر SEM گرافن متخلخل



شکل ۱. تعیین مشخصات جاذب سنتز شده (NPG/Fe₃O₄@COOH) (ج) تصویر TEM نانو گرافن متخلخل هیبریدی عاملدار

(Fathi et al., 2016; Selvi et al., 2001). در pH بالاتر

راندمان حذف کاهش یافته است.

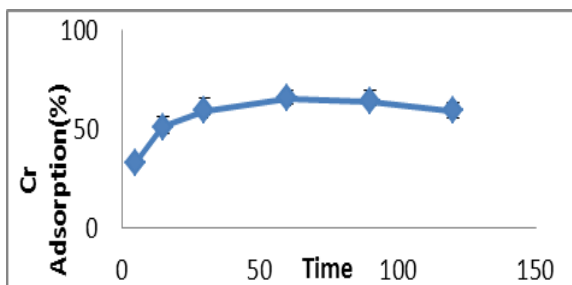
۲.۲.۳. تعیین زمان بهینه جذب کروم (VI)

همان‌گونه که شکل ۲ب نشان داده شده است، راندمان جذب تا زمان ۶۰ دقیقه در شرایط بهینه (pH=۳، میزان غلظت آلاینده ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای آزمایشگاه)، افزایش می‌یابد. سپس، با جذب نقاط فعال روی سطح جاذب توسط کروم شش ظرفیتی به نقطه تعادل می‌رسیم و بعد از آن جذب به علت کامل شدن ظرفیت جاذب و تثبیت حفرات فعال روی جاذب سنتز شده توسط کروم شش ظرفیتی ثابت مانده است. Meenakshi و Karthik (۲۰۱۵) به این نتیجه رسیدند که جذب کروم توسط جاذب بعد از ۶۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد.

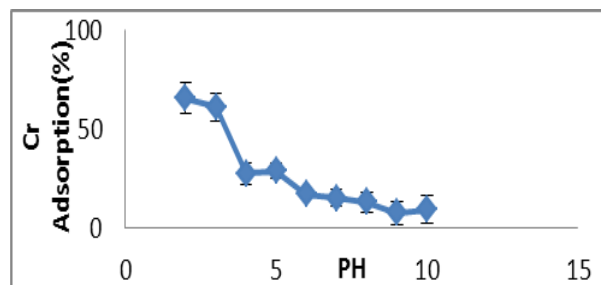
۲.۳. شرایط بهینه جذب کروم (VI)

۱.۲.۳. بررسی میزان pH بهینه جذب کروم (VI)

نخست، تأثیر میزان اسیدیته بهینه محلول بر فرایند جذب کروم از pH ۲ تا ۱۰ (شکل ۲ الف) بررسی شد. مشخص شد که میزان اسیدیته نقش مهمی در فرایند جذب فلزات سنگین بازی می‌کند (Fathi et al., 2016; Cho et al., 2009). از این شکل می‌توان فهمید که کارایی جذب با کاهش میزان pH محلول افزایش یافته است. حداکثر ظرفیت جذب در pH بین ۲ تا ۳ برآورد شده است. کروم ۶ ظرفیتی دارای بار منفی است که به شکل‌های $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$ Cr_4O_{13} در محلول نیز دیده شده است (Ihsanullah et al., 2016). همان‌گونه که در تحقیقات مشابه دیده شده است برای حذف کروم شش ظرفیتی در محلول احیای کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی شرایط اسیدی لازم است

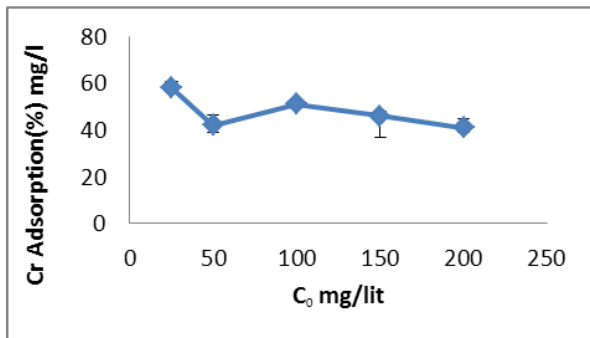


(ب)

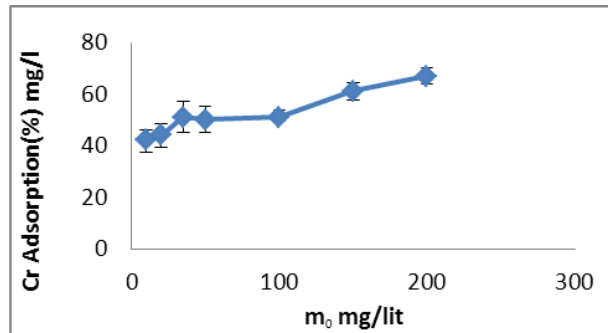


(الف)

شکل ۲. الف) تأثیر pH و ب) مدت زمان تماس بر راندمان جذب کروم (VI) توسط نانوجاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در دمای آزمایشگاه (دوز جاذب ۰/۰۳۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دور ۲۰۰ rpm)



(ب)



(الف)

شکل ۳. الف) تاثیر دوز جاذب و ب) میزان غلظت آلاینده بر راندمان جذب کروم (VI) توسط نانوجاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در شرایط بهینه (pH=۳، در دمای آزمایشگاه، زمان ۶۰ دقیقه و دور ۲۰۰ rpm)

می‌شود. مقادیر به دست آمده برای مدل ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمایر روی جاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در شرایط بهینه (pH=۳، زمان ۶۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm، دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر) در جدول ۱ الف آمده است. ضریب همبستگی در مدل لانگمایر بیش از این میزان در مدل فروندلیچ است و بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب یکنواخت، به صورت تک‌لایه‌ای و همگن بوده است. علاوه بر این، از آنجا که مقدار R_L در مدل لانگمایر بین صفر و ۱ است، همچنین مقدار ثابت فروندلیچ (۱/n) کمتر از ۱، نتیجه می‌شود که جذب کروم روی نانو جاذب NPG/Fe₃O₄@COOH مطلوب بوده است. بنابراین، با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو مدل ایزوترم مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از فرایند جذب با مدل ایزوترم لانگمایر بهتر توصیف می‌شود. مقادیر k_f و n به ترتیب حاصل از عرض از مبدأ و شیب به دست آمده از رسم نمودار خطی lnq_e در مقابل LnC_e در شکل ۴ ب آمده است. پارامترهای مدل سینتیک جذب کروم روی نانو جاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در جدول ۱ ب آمده است. این مقادیر از رسم نمودارهای معادلات شبه درجه اول و دوم به دست می‌آید (شکل ۴ ج و د). همان‌گونه که از نتایج جدول ۱ ب مشخص است میزان ضریب همبستگی از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند، چرا که ضریب

۳.۲.۳. تاثیر دوز جاذب بر جذب کروم (VI)

تأثیر دوز جاذب بر فرایند جذب کروم در شرایط بهینه (pH=۳، زمان ۶۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm) در شکل ۳ الف آورده شده است. این شکل گویای آن است که با افزایش دوز جاذب میزان حذف کروم از محلول آبی افزایش می‌یابد (Fathi et al., Borhade & Uphade, 2016; Uphade & Borhade, 2016). نتایج تحقیق Borhade و Uphade (۲۰۱۶) نشان داد با افزایش میزان نانو ذرات اکسید کادمیم به منزله جاذب در جذب کروم شش ظرفیتی راندمان جذب افزایش یافت، ولی در مقدار ۰/۲۰۰ گرم در ۵۰ میلی لیتر جاذب به حالت تعادل رسید.

۴.۲.۳. تاثیر غلظت کروم بر جذب کروم (VI)

تأثیر غلظت‌های مختلف کروم از (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) تحت شرایط بهینه (pH=۳، زمان ۶۰ دقیقه، در دمای آزمایشگاه، دور ۲۰۰ rpm، دوز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر) در شکل ۳ ب آمده است. همان‌طور که از نتایج تصویر برمی‌آید با افزایش میزان غلظت آلاینده راندمان جذب کاهش پیدا می‌کند.

۳.۳. تعیین مدل ایزوترم و سینتیک جذب کروم

(VI)

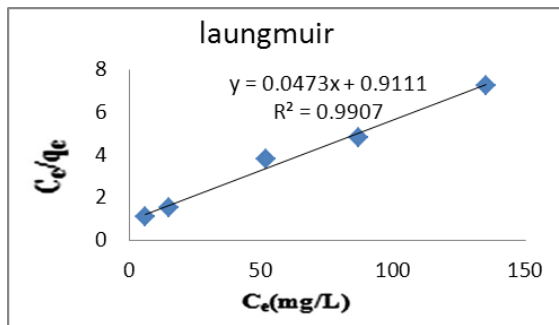
مدل‌های ایزوترم برای توضیح بهتر فرایند جذب استفاده

در فرایند جذب کروم روی NPG/Fe₃O₄@COOH جذب شیمیایی است (Fathi et al., 2016).

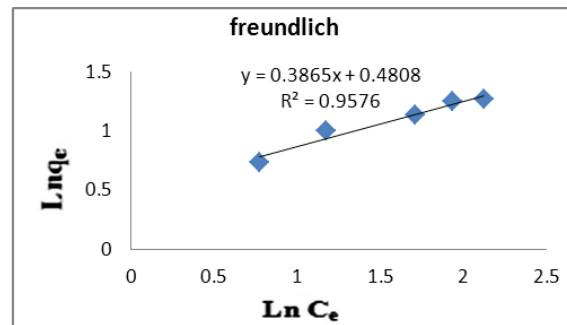
همبستگی (R₂) در معادله شبه درجه دوم بیشتر و نزدیک به ۱ است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که سازوکار قالب

جدول ۱. الف) پارامترهای مدل های جذب ایزوترم و ب) پارامترهای سینتیکی جذب کروم (VI) توسط نانوجاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در شرایط بهینه (pH=۳) در دمای آزمایشگاه، زمان ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر، دور ۲۰۰ rpm)

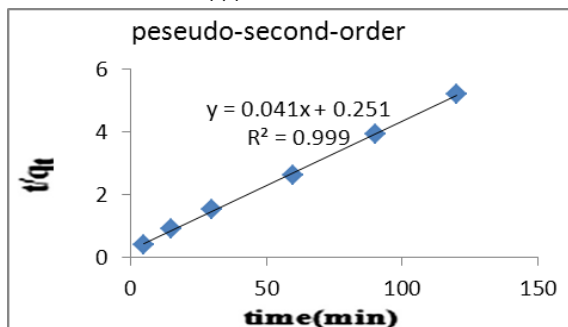
(ب)		(الف)	
مدل های سینتیک	پارامترها	مدل های ایزوترم	پارامترها
Pseudo first-order	q _{e,cal} (mg/g)	Langmuir	q _m (mg/g)
	k ₁ (min ⁻¹)		k _L (L/mg)
	R ₂		R ₁
Pseudo second-order	q _{e,cal} (mg/g)	Freundlich	R ₂
	k ₂ (g/mg)(min ⁻¹)		k _f (mg/g(Lmg)/n)
	R ₂		n
			R ₂



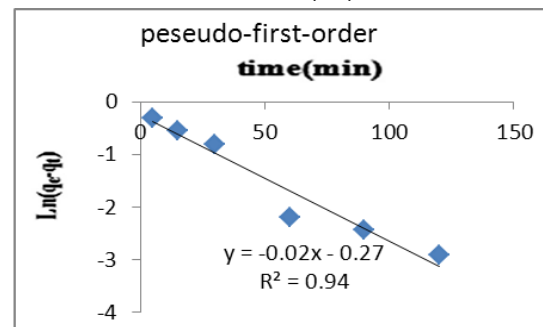
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۴. الف) نمودار مدل ایزوترم فروندلیچ، ب) نمودار مدل ایزوترم لانگمیر، ج) معادله سینتیکی شبه درجه اول، و د) معادله سینتیکی شبه درجه دوم در فرایند جذب کروم (VI) توسط نانوجاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در شرایط بهینه (pH=۳) دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر، در دمای آزمایشگاه، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه و دور ۲۰۰ rpm)

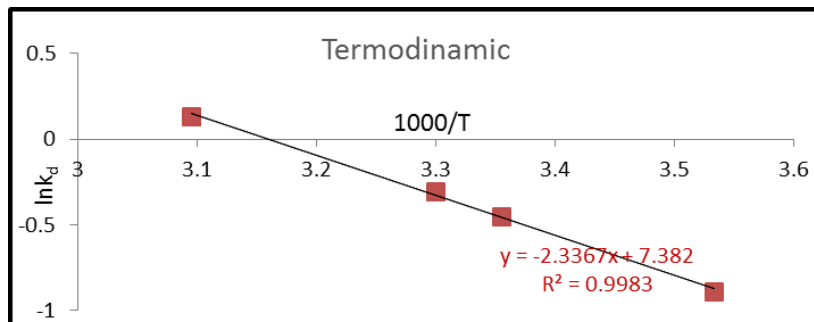
نمودار $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ است که این مقادیر در ثابت جهانی گازها (0.008314 کیلوژول بر مول) ضرب شده است (جدول ۲ به همراه باقی پارامترها). همان‌طور که از نتایج برمی‌آید مقادیر مثبت برای پارامترهای ΔG° ، ΔH° و ΔS° به ترتیب نشان‌دهنده عدم خودبه‌خودی بودن واکنش، گرماگیر بودن فرایند جذب و افزایش بی‌نظمی حاصل از واکنش بین جاذب و جذب‌شونده طی فرایند جذب بوده است.

۴.۳. ترمودینامیک جذب کروم (VI)

نمودار ترمودینامیکی فرایند جذب کروم روی نانو جاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در دماهای ۱۰، ۲۵، ۳۰ و ۵۰ درجه سلسیوس با نانوجاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در شرایط بهینه (pH=۳، دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر، در دمای آزمایشگاه، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه و دور ۲۰۰ rpm) اندازه‌گیری شده است (شکل ۵). پارامترهای ΔS° و ΔH° به ترتیب مقادیر شیب و عرض از مبدأ حاصل از رسم

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب کروم (VI) توسط نانوجاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در شرایط بهینه (pH=۳، دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر، در دمای آزمایشگاه، زمان ۶۰ دقیقه، دور ۲۰۰ rpm، دماهای ۱۰، ۲۵، ۳۰ و ۵۰ درجه سلسیوس)

Temperature(°K)	ΔG° (kJ/mol)	$\ln K_d$	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
۲۸۳	۲/۰۹	-۰/۸۹		
۲۹۸	۱/۱۲	۰/۴۵		
۳۰۳	۰/۷۸	۰/۳۱	۱۹/۴۳	۰/۰۶
۳۲۳	-۰/۳۶	۰/۱۳		



شکل ۵. نمودار ترمودینامیکی جذب کروم (VI) توسط نانوجاذب NPG/Fe₃O₄@COOH در شرایط بهینه (pH=۳، دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر، در دمای آزمایشگاه، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه و دور ۲۰۰ rpm)

۴. نتیجه‌گیری

و ظرفیت جذب بالا ماده سنتز شده را به جاذبی حرفه‌ای تبدیل کرده است. ویژگی‌های سطحی NPG/Fe₃O₄@COOH با استفاده از تکنیک‌های متعددی چون FTIR، SEM، TEM بررسی شده است. نتایج حاصل از شکل ۱ نشان داد که سطح جاذب سنتز شده با تخلخل بالا، توزیع مناسب تخلخل و اندازه قطر حفرات نانو ذرات داشته است و میزان اپتیمم فاکتورهای مؤثر بر روند جذب سطحی چون میزان pH، مدت زمان تماس، میزان دوز بهینه جاذب و مقدار غلظت آلاینده بررسی شد. نتایج نشان داد

در این مطالعه با استفاده از نانو جاذب گرافن متخلخل که با استفاده از روش CVD سنتز شد، به‌منظور جداسازی راحت و مقرون‌به‌صرفه، فاز جامد از محلول با نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ و Fe₂O₃ مگنت سپس با استفاده از گروه‌های کربوکسیل عامل‌دار شد. NPG/Fe₃O₄@COOH نانو جاذب عامل‌دار مگنت شده به‌منظور جذب فلز سنگین کروم از محیط‌های آبی استفاده شده است. ویژگی‌های منحصر به فرد این جاذب همچون تخلخل، مساحت سطحی

سایر پارامترها اعم از میزان pH بهینه، درجه حرارت، بهترین مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی برای هر پژوهش آورده شده است. بر حسب این جدول میزان pH بهینه در حالت اسیدی و درجه حرارت محیط غالب است. ماکزیم ظرفیت جذب کروم در مقایسه با جاذب‌های بیولوژیکی بسیار بالاتر بوده است. این پارامتر در مقایسه با جاذب کربن فعال آماده شده در مطالعه Yang و همکاران (۲۰۱۵) و اکسید گرافن عاملدار شده در تحقیق Wu و همکاران (۲۰۱۳) بالاتر است.

که فرایند جذب در pH اسیدی بین ۲ تا ۳ بیشتر گزارش شده و با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۲ گرم بر لیتر، و افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه و کاهش غلظت آلاینده در محلول آبی راندمان جذب نیز افزایش پیدا کرده و سپس به حالت تعادل رسیده است. مطالعات تعادلی و سینتیکی جذب کروم روی NPG/Fe_3O_4 به ترتیب، با مدل‌های فروندلیچ و شبه درجه دوم تناسب دارد. بررسی ترمودینامیکی جذب نیز نشان داد که فرایند جذب با افزایش بی‌نظمی و گرماگیری همراه بوده است. در جدول ۳ مقایسه میزان ماکزیم ظرفیت جذب کروم توسط جاذب‌های مختلف به همراه

جدول ۳. مقایسه جذب کروم توسط جاذب‌های مختلف در سایر مطالعات

Adsorbent	pH	Tem(°C)	Isotherms	Kinetic	q _m	references
Arachis hypogeal shell in the form of beads(AHSB)	۲	۲۵	Langmuir	pseudo-second-order	۶	Mahajan & Sud (2011)
Larch tannin resin (LTNI)	۱	۲۵	Langmuir	pseudo-second-order	۹/۱۳	Huang et al. (2013)
activated carbon prepared from longan seed	۳	۲۵	Langmuir	pseudo-second-order	۳۵/۰۲	Yang et al. (2015)
graphene oxide @br	۲	-	Langmuir	pseudo-second-order	۲۱/۵۷	Wu et al. (2013)
NPG / Fe ₃ O ₄	۳	۳۰	Freundlich	pseudo-second-order	۴۳/۵	This study

تخلخل بالا که منجر به افزایش راندمان جذب فلز سنگین می‌شود در مقایسه با انواع دیگر گرافن اهمیت بسیاری دارد (Wang et al., 2013; Farghali et al., 2013; Majeed et al., 2013). ساختار مورفولوژی جاذب در شکل TEM نشان از تراکم بالای Fe_3O_4 روی جاذب و هم‌کنشی لایه‌های جاذب و نانو ذرات مغناطیسی است. توزیع ذرات آهن که غالباً به شکل اکسید آهن (Fe_3O_4) نشان از موفقیت نشان دادن آهن روی جاذب دارد و مشابه نتایج Liu (۲۰۱۰) گزارش شده است.

۵. بحث

در تصاویر حاصل از تکنیک SEM از جاذب نانو گرافن متخلخل عاملدار مگنت شده $NPG/Fe_3O_4@COOH$ ، تخلخل و خلل و فرج‌های موجود در سطح جاذب با اندازه‌های مختلف و توزیع تقریباً یکنواخت نشان داده شده است. طبق این تصویر، اندازه منافذ در نانو گرافن متخلخل از ۱۵ nm تا ۹۲ گزارش شده است. این تخلخل بالا و سایز مناسب صفحات گرافن، ظرفیت جذب بالایی را برای جذب فلز سنگین کروم فراهم می‌کند. این افزایش سطح و

آمده است. این شکل گویای آن است که با افزایش دوز جاذب میزان حذف کروم از محلول آبی افزایش می‌یابد. Borhade و Uphade (۲۰۱۵) به این نتیجه دست یافتند که با افزایش میزان نانو ذرات اکسید کادمیم جهت جذب کروم شش ظرفیتی راندمان جذب افزایش یافت، ولی در مقدار ۰/۲۰۰ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر جاذب به حالت تعادل رسید. تأثیر غلظت‌های مختلف کروم از (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) تحت شرایط بهینه در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت کروم ظرفیت جذب نیز کاهش یافت. یکی از دلایل این امر محدودیت مکان‌های فعال روی سطح جاذب با جذب کروم و تکمیل حفرات فعال است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده میزان جذب کروم شش ظرفیتی با نانو ذرات جاذب کاهش یافت. این موضوع را می‌توان با افزایش نسبت مکان‌های فعال سطحی به آلاینده در غلظت‌های کم آلاینده و با احتمال جذب همه یون‌های فلزی توسط ماده جاذب مرتبط دانست. بنابراین، کارایی حذف با افزایش غلظت آلاینده در محلول کاهش می‌یابد، در نتیجه به حالت اشباع رسیده است. البته، در این حالت میزان جذب کروم توسط هر دو جاذب همچنان ادامه داشت که این امر بیانگر کارایی بیشتر جاذب در حذف کروم شش ظرفیتی بوده است. مطالعات تعادلی و سینتیکی جذب کروم روی نانوجاذب $\text{NPG/Fe}_3\text{O}_4@\text{COOH}$ به ترتیب با مدل‌های لانگمیر و شبه درجه دوم تناسب دارد. بررسی ترمودینامیک جذب نیز نشان داد که فرایند جذب با افزایش بی‌نظمی همراه و گرماگیر است. همچنین، جاذب مغناطیسی سنتز شده، به دلیل جداسازی و استخراج آسان از محلول‌ها و عدم نیاز به فیلتراسیون و راهکارهای زمانبر و پرهزینه جداسازی، به آسانی از فاز مایع استخراج می‌شود و در صنعت جاذب مؤثر و کارآمد در حذف بسیاری از آلاینده‌ها، به‌ویژه فلزات سنگین، از محیط‌های آبی استفاده می‌شود.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مادی و معنوی

میزان اپتیمم فاکتورهای مؤثر بر روند جذب سطحی چون میزان pH، مدت زمان تماس، میزان دوز بهینه جاذب، و مقدار غلظت آلاینده بررسی شد. نتایج نشان داد که فرایند جذب در pH اسیدی بین ۲ تا ۳ بیشتر گزارش شده و با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۲ گرم بر لیتر و افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه و کاهش غلظت آلاینده در محلول آبی راندمان جذب نیز افزایش پیدا کرده است. سپس، به حالت تعادل رسیده است. کارایی جذب با کاهش میزان اسیدیته محلول افزایش می‌یابد. حداکثر ظرفیت جذب در pH بین ۲ تا ۳ برآورد شده است که با نتایج تحقیقات Ihsanullah و همکاران (۲۰۱۵) همخوانی دارد. Shao-feng و همکاران (۲۰۰۵) در بررسی حذف کروم با استفاده از نانو ذرات آهن به نتایج مشابهی با این مطالعه دست یافتند. این محققان گزارش کردند که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با کاهش pH افزایش یافت، به طوری که در $\text{pH} > 5$ کارایی حذف به شدت افزایش و در $\text{pH} < 8$ به دلیل ایجاد کمپلکس روی سطح فلز کارایی حذف به شدت کاهش یافت. زمان تماس یکی از پارامترهای مهمی است که در اغلب واکنش‌های شیمیایی با افزایش آن کارایی حذف آلاینده افزایش می‌یابد.

زمان کم احیای کروم شش ظرفیتی با جاذب در عمل منجر به کوچک شدن حجم واحدهای تصفیه شده می‌شود که به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر است. همان‌گونه که شکل ۲ نشان می‌دهد، راندمان جذب در ۴۰ دقیقه نخست پروسه جذب به شدت روند افزایشی دارد. سپس با جذب نقاط فعال روی سطح جاذب با کروم شش ظرفیتی بعد از زمان ۶۰ دقیقه در شرایط بهینه به حالت تعادل رسیده است و بعد از آن جذب به علت کامل شدن ظرفیت جاذب و تثبیت حفرات فعال روی جاذب سنتز شده با کروم شش ظرفیتی ثابت مانده است. تأثیر دوز جاذب (۲۰، ۳۵، ۵۰ و ۱۰۰ و ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بر فرایند جذب کروم در شرایط بهینه ($\text{pH}=3$)، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دمای آزمایشگاه، دور 200 rpm) در شکل ۳ الف

مسعود مرادی و خانم رویا مرادی به دلیل کمک در مراحل انجام این پروژه اعلام می‌دارند.

دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران و دانشگاه علوم پزشکی ایران همچنین، پژوهشگاه صنعت نفت تهران تشکر می‌کنند و مراتب تقدیر خود را از آقایان بابک کاکاوندی،

منابع

فدایی، ا. پورخباز، ع.ر.، نبی‌بیدهندی، غ.، امیری، م.، جمشیدی، ا. و الهی، ه. ۱۳۹۲. حذف کروم ۶ ظرفیتی از محلول‌های آبی به وسیله کربن هسته سنجد و عناب و مقایسه آن با کربن فعال گرانولی. محیط‌شناسی، ۳۳(۹): ۱۳-۲۲.

نبی، غ.ر. و فاضلی‌پیشه، ح. ۱۳۷۷. بررسی جذب فلزات سنگین توسط خاکاره. محیط‌شناسی، ۲۴(۲۱).

Aliabadi, M., Khazaei, I., Fakhraee, H. and Mousavian, M. 2012. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by using low-cost biological wastes: equilibrium and kinetic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9(2): 319-26.

Alvarez, H., Opalinska, J., Zhou, L., Sohal, D., Fazzari, M.J., Yu, Y., Montagna, C., Montgomery, E.A., Canto, M. and Dunbar, K.B. 2011. Widespread hypomethylation occurs early and synergizes with gene amplification during esophageal carcinogenesis. *PLoS Genet*, 7(3): e1001356.

Badruddoza, A.Z.M., Shawon, Z.B.Z., Tay, W.J.D., Hidajat, K. and Uddin, M.S. 2013. Fe₃O₄/ cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 91(1): 322-32.

Balan, C., Volf I. and Bilba, D. 2013. Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, 19(4): 615-28.

Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V. and Onyango, M.S. 2011. Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1): 381-90.

Borhade, A.V., Uphade, B.K. 2015. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using modified CdO nanoparticles. *Desalination and Water Treatment (ahead-of-print)*, 1-13.

Borhade, A.V. and Uphade, B.K. 2016. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using modified CdO nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 57(21): 9776-88.

Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J.W., Hwang, I.C. and Kim, K.S. 2010. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano*, 4(7): 3979-86.

Chen, S., Yue, Q., Gao, B. and Xu, X. 2010. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1): 256-64.

Cho, H.H., Wepasnick, K., Smith, B.A., Bangash, F.K., Fairbrother, D.H. and Ball, W.P. 2009. Sorption of aqueous Zn [II] and Cd [II] by multiwall carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon. *Langmuir*, 26(2): 967-81.

Daifullah, A., Yakout, S. and Elreefy, S. 2007. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄ modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1): 633-43.

Farghali, A., Bahgat, M., El Roubi, W. and Khedr, M. 2013. Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 555: 193-200.

Farrell, S.T. and Breslin, C.B. 2004. Reduction of Cr (VI) at a polyaniline film: influence of film thickness and oxidation state. *Environmental Science & Technology*, 38(17): 4671-6.

Fathi, S., Rezaei Kalantary, R., Rashidi, A. and Karbassi, A. 2016. Hexavalent chromium adsorption from aqueous solutions using nanoporous graphene/Fe₃O₄ (NPG/Fe₃O₄: modeling and optimization). *Desalination and Water Treatment*, 1-10.

- Fu, F. and Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3): 407-18.
- Gong, J., Liu, T., Wang, X., Hu, X. and Zhang, L. 2011. Efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems with the assembly of anisotropic layered double hydroxide nanocrystals@ carbon nanosphere. *Environmental Science & Technology*, 45(14): 6181-7.
- Huang, Z., Zhang, B. and Fang, G. 2013. Adsorption behavior of Cr (VI) from aqueous solutions by microwave modified porous larch tannin resin. *BioResources*, 8(3): 4593-608.
- Ihsanullah, Al-Khalidi F.A., Abu-Sharkh, B., Abulkibash, A.M., Qureshi, M.I., Laoui, T. and Atieh, M.A. 2015. Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr (VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment (ahead-of-print)*, 1-13.
- Ihsanullah, Al-Khalidi F.A., Abu-Sharkh, B., Abulkibash, A.M., Qureshi, M.I., Laoui, T. and Atieh, M.A. 2016. Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr (VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 57(16): 7232-44.
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A. and Liu, H. 2010. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1): 1039-50.
- Ji, Z., Shen, X., Song, Y. and Zhu, G. 2011. In situ synthesis of graphene/cobalt nanocomposites and their magnetic properties. *Materials Science and Engineering: B*, 176(9): 711-5.
- Juang, Z.Y., Wu, C.Y., Lu, A.Y., Su, C.Y., Leou, K.C., Chen, F.R. and Tsai, C.H. 2010. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process. *Carbon*, 48(11): 3169-74.
- Kakavandi, B., Jonidi, A., Rezaei, R., Nasserli, S., Ameri, A. and Esrafilly, A. 2013. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10(1):1.
- Karthik, R. and Meenakshi, S. 2015. Removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution using chitosan/polypyrrole composite. *Desalination and Water Treatment*, 56(6): 1587-600.
- Kobya, M. 2004. Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr (VI) by hazelnut shell activated carbon. *Adsorption Science & Technology*, 22(1): 51-64.
- Li, B., Cao, H., Shao, J., Li, G., Qu, M. and Yin, G. 2011. Co₃O₄@ graphene composites as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 50: 5.۳۲-۱۶۲۸.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I. and Tutuc, E. 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932): 1312-4.
- Liu, B. 2010. Uncertain risk analysis and uncertain reliability analysis. *Journal of Uncertain Systems*, 4(3): 163-70.
- London, A., Cohen, M. and Schwartz, M. 2013. Microglia and monocyte-derived macrophages: functionally distinct populations that act in concert in CNS plasticity and repair. *Front Cell Neurosci*, 7(34.10): 338.A.
- Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L. and Yan, S. 2013. Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. *Chemical Engineering Journal*, 234: 256-65.
- Mahajan, G. and Sud, D. 2011. Kinetics and equilibrium studies of Cr (VI) metal ion remediation by *Arachis hypogea* shells: A green approach. *BioResources*, 6(3): 3324-38.
- Majeed, S., Zhao, J., Zhang, L., Anjum, S., Liu, Z. and Xu, G. 2013. Synthesis and electrochemical applications of nitrogen-doped carbon nanomaterials. *Nanotechnology Reviews*, 2(6): 615-35.

- Morozov, S., Novoselov, K., Katsnelson, M., Schedin, F., Elias, D., Jaszczak, J. and Geim, A. 2008a. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 100(1): 016602.
- Morozov, S., Novoselov, K., Katsnelson, M., Schedin, F., Elias, D., Jaszczak, J.A. and Geim, A. 2008b. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 100(1): 016602.
- Mukhopadhyay, B., Sundquist, J. and Schmitz, R.J. 2007. Removal of Cr (VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe (II). *Journal of Environmental Management*, 82(1): 66-76.
- Muñoz, R. and Gómez-Aleixandre, C. 2013. Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19(10-11-12): 297-322.
- Novoselov, K., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., Dubonos, S. and Firsov, A. 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065): 197-200.
- Park, K.S., Kim, S., Kim, H., Kwon, D., Lee, Y.E.K., Min, S.W., Im, S., Choi, H.J., Lim, S. and Shin, H. 2015. Wafer-scale single-domain-like graphene by defect-selective atomic layer deposition of hexagonal ZnO. *Nanoscale*, 7(42): 17702-9.
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S. and Kong, J. 2008. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9(1): 30-5.
- Selvi, K., Pattabhi, S. and Kadirvelu, K. 2001. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, 80(1): 87-9.
- Shao-feng, N., Yong, L., Xin-hua, X. and Zhang-hua, L. 2005. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles. *Journal of Zhejiang University Science*, B 6(10): 1022-7.
- Siu, R.K., Lu, S.S., Li, W., Whang, J., McNeill, G., Zhang, X., Wu, B.M., Turner, A.S., Seim III, H.B. and Hoang, P. 2011. Nell-1 protein promotes bone formation in a sheep spinal fusion model. *Tissue Engineering Part A*, 17(7-8): 1123.۳۵.
- Wang, X., Wang, H., Wang, J., Sun, R., Wu, J., Liu, S., Bai, Y., Mun, J.H., Bancroft, I. and Cheng, F. 2011. The genome of the mesopolyploid crop species *Brassica rapa*. *Nature Genetics*, 43(10): 1035-9.
- Wang, Z., Wang, Y., Liao, J., Yang, Y., Liu, N. and Tang, J. 2013. Improving the adsorption ability of graphene sheets to uranium through chemical oxidation, electrolysis and ball-milling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1-8.
- Wu, T., Cai, X., Tan, S., Li, H., Liu, J. and Yang, W. 2011. Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 173(1): 144-9.
- Wu, Y., Luo, H., Wang, H., Wang, C., Zhang, J. and Zhang, Z. 2013. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394: 183-91.
- Yang, J., Yu, M. and Chen, W. 2015. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 414-22.
- Yang, Q., Lin, F., Wang, L. and Pan, Q. 2009. Identification and mapping of Pi41, a major gene conferring resistance to rice blast in the *Oryza sativa* subsp. *indica* reference cultivar, 93-11. *Theoretical and Applied Genetics*, 118(6): 1027-34.
- Yu, H.L., Li, Y.H. and Wu, K.M. 2011. Risk Assessment and Ecological Effects of Transgenic *Bacillus thuringiensis* Crops on Non-Target Organisms. *Journal of Integrative Plant Biology*, 53(7): 520-38.
- Zhao, Y.G., Shen, H.Y., Pan, S.D. and Hu, M.Q. 2010. Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe₃O₄ magnetic polymers for removal of Cr (VI) in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1): 295-302.