

key words

UIO-66-MnFe₂O₄-TiO₂

Metal Organic
Framework (MOF)

Adsorption

Chromium Cr (IV)

Experimental Design

Synthesis of Novel UIO-66-MnFe₂O₄-TiO₂ Magnetic Nanoparticles for Adsorption of Cr (VI) Using Experimental Design

Pedram Nasehi¹, Mojtaba Saei Moghaddam^{2*}, Seyed Foad
Abbaspour², Reza Asadi³

1 Faculty of Petroleum, Gas and Petrochemical Engineering, Persian Gulf
University, Bushehr, Iran, 7516913817

2 Assistant Professor Department of Chemical Engineering, Quchan
University of Technology, Quchan, Iran, 9477167335

3 Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran,
Iran, 14115111

Abstract

Research subject: One of the major problems we face with the growth of various industries around the world is the environmental pollution of heavy metals. One of the most toxic heavy metals that is problematic even at low concentrations is Cr (IV).

Research approach: In this study, the removal of this toxic heavy metal was investigated with high efficiency by UIO-66-MnFe₂O₄-TiO₂ magnetic adsorbent. For this purpose, magnetic nanocomposite (UIO-66-MnFe₂O₄-TiO₂) was synthesized based on metal-organic framework (MOF) for adsorption of Cr (IV). The choice of the hydrothermal method for the synthesis of UIO-66 in addition to its simplicity resulted in the production of pure and efficient UIO-66, which produced very high efficiency during the experiments. MnFe₂O₄ nanoparticles were used to magnetize the adsorbent. To increase the magnetic properties and increase the loading efficiency of the MnFe₂O₄ nanoparticles, TiO₂ nanoparticles were used to increase the loading rate on the adsorbent. XRD, SEM, FT-IR, BET, VSM and EDX tests were used to the characterization of the adsorbent properties.

Main results: Effect of four effective variables during adsorption experiments such as adsorbent content (0.05 to 0.25 g), pH (2 to 6), adsorption time (15 to 75 min), initial metal ion concentration (200 to 1000 mg/l) at five levels (2+ to 2+) were investigated using experimental design with response surface methodology (RSM) and central composite design (CCD). The best conditions were determined for the independent variables for the initial metal concentration of 552 mg /l. The optimum pH was obtained 4 during the experiment. Finally, the optimum values were achieved for adsorption parameters such as adsorption time and adsorbent amount were 42.3 min and 0.143 gr, respectively, and also the maximum adsorption rate was obtained %98. Investigation of the adsorption isotherm kinetics showed that the pseudo-second-order model and Langmuir isotherm fit the Cr (IV) data well. After the adsorption process, the adsorbent can be removed from the environment by a magnetic field.

* corresponding author:
mojtabasaei@qiet.ac.ir

سنتر جاذب مغناطیسی $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ به منظور جذب سطحی Cr(VI) به کمک طراحی آزمایش

پدرام ناصحی^۱، مجتبی ساعی مقدم^{۲*}، سید فواد عباس پور^۲، رضا اسدی^۳

۱ - دانشکده نفت، گاز و پترو شیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران، ۷۵۱۶۹۱۳۸۱۷
۲ استادیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران، ۹۴۷۷۱۶۷۳۳۵
۳ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، ۱۴۱۱۵۱۱۱

چکیده

با پیشرفت صنایع مختلف در جهان یکی از مشکلات مهمی که با آن مواجه هستیم آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین است. یکی از سمی ترین فلزات سنگین که حتی در غلظت های پایین مشکل ساز است، Cr(IV) است. در این مطالعه حذف این ماده سمی با بازده بالا به وسیله جاذب مغناطیسی $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور نانوکامپوزیت مغناطیسی ($\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$) بر روی بستر چارچوب های آلی فلزی (MOF) به منظور جذب سطحی Cr(IV) سنتز شد. انتخاب روش هیدروترمال برای سنتز UIO-66 علاوه بر سادگی موجب ساخت UIO-66 به صورت خالص و کارآمد گشت که در طول آزمایش ها بازده بسیار بالایی را ایجاد کرد. به منظور مغناطیسی کردن جاذب از نانوذرات MnFe_2O_4 کمک گرفته شد. برای افزایش خواص مغناطیسی و افزایش بازده بارگذاری نانوذره MnFe_2O_4 ، از نانوذره TiO_2 کمک گرفته شد تا میزان بارگذاری بر روی جاذب افزایش یابد. آزمون های FT-IR ، SEM ، XRD ، EDX و به منظور بررسی سطح و راستی آزمایشی ساخت جاذب استفاده شد. تأثیر چهار متغیر مؤثر در طول آزمایش جذب سطحی همچون میزان جاذب (۰/۰۵ تا ۰/۲۵ گرم)، pH (۲ تا ۶)، زمان جذب (۱۵ تا ۷۵ دقیقه)، غلظت اولیه یون فلزی (۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) در پنج سطح (۲- تا ۲+) با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) و طراحی مرکب مرکزی (CCD) بررسی شد. بهترین شرایط برای متغیرهای مستقل برای غلظت اولیه فلز میزان mg/l ۵۵۲ مشخص شد. میزان بهینه pH در طول آزمایش برابر با ۴ به دست آمد. در نهایت میزان بهینه برای پارامترهای زمان جذب و میزان جاذب به ترتیب min ۴۲/۳ و gr ۰/۱۴۳ و همچنین حداکثر میزان جذب ۹۸ درصد به دست آمد. بررسی و مطالعه سینتیک و همدمای جذب نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم و هم دمای لانگمویر به خوبی داده های Cr(IV) را پوشش می دهد. پس از پایان فرایند می توان جاذب را با میدان مغناطیسی از محیط خارج کرد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۳۹۹، صفحه ۴۸-۳۳

کلمات کلیدی

$\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

چارچوب آلی فلزی MOF

جذب سطحی

کروم (VI) Cr

طراحی آزمایش

*مسئول مکاتبات:

mojtabasaei@qiet.ac.ir

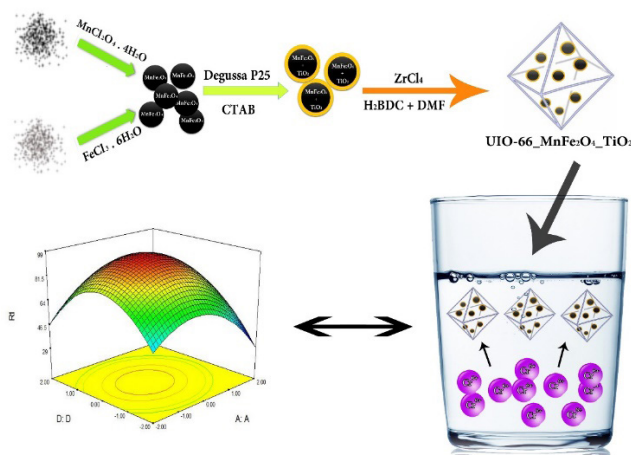
۱ مقدمه

در دنیای صنعتی امروزه یکی از اصلی‌ترین مشکلات محیط زیستی جهان آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین است. این فلزات حتی در غلظت‌های بسیار پایین نیز می‌تواند مشکل‌ساز باشند و موجب مرگ‌ومیر موجودات زنده شوند [۱]. از طرفی از جمله اصلی‌ترین منابع فلزات سنگین در دنیا، زباله‌های صنعتی هستند. این زباله‌ها مشکلات بی‌شماری را برای محیط‌زیست به‌خصوص آب‌زیان به وجود آورده‌اند [۲]. از جمله یون‌های مختلف فلز سنگین موجود در دنیا، کروم یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های فلزات سنگین در فاضلاب رنگ‌های صنعتی، رنگ‌دانه‌ها، مواد تمیزکننده پوشش‌های فلزی، آبکاری و پوشش دادن فلزات و صنایع چرم‌سازی است [۳]. کروم در طبیعت به سه شکل Cr(II) ، Cr(III) و Cr(VI) موجود است. در میان این سه شکل، کروم شش ظرفیتی از بقیه بسیار سمی‌تر و آسیب‌زاتر است و به‌شدت اثر سرطان‌زایی دارد. دلیل این سمیت بیش‌تر نیز می‌تواند ماهیت اکسایش قوی Cr(VI) است [۴-۳]. به همین دلیل حداکثر حد مجاز Cr(VI) در فاضلاب توسط آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (EPA) $0/05$ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است [۵]. با توجه به مشکلات فراوانی که فلزات سنگین برای محیط‌زیست ایجاد می‌کنند، می‌بایست با روش‌های قابل‌اعتماد اقدام به حذف آن از محیط‌زیست کرد. در منابع مختلف روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین بیان شده که از میان تمام آن‌ها می‌توان به روش‌های مختلفی همچون فرایندهای شیمیایی، فیزیکی، فرایندهای اکسایش، صافش و جذب سطحی اشاره کرد [۶]. از میان روش‌های مختلفی که برای حذف فلزات سنگین در منابع مختلف بیان شده است جذب سطحی به دلیل ویژگی‌های خاصی که دارد، یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های حذف فلزات سنگین است. این مهم به دلایل مختلفی همچون بازده بالا، هزینه کم و سادگی انجام کار حاصل شده است [۷]. امروزه از میان موادی که برای جذب سطحی در سطح جهان وجود دارد چهارچوب‌های آلی‌فلزی (MOFs) جایگاه ویژه‌ای به‌واسطه پارامترهای ویژه‌شان دست پیدا کرده‌اند. این مواد به دلیل داشتن تخلخل بالا و ویژگی‌های جالبی همچون ظرفیت جذب بالا، قابلیت سنتز، قابلیت کاربردپذیری فراوان و مقاومت مقاومتی حرارتی بالا به دست آورده‌اند [۸]. Uio-66 چهارچوب آلی‌فلزی با فرمول شیمیایی $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ است. چهارچوب‌های آلی‌فلزی با هسته Zr برای اولین بار توسط Cavka و همکارانش ساخته شد و به دنیا معرفی شد [۹]. ویژگی‌های فراوان یادشده برای چهارچوب‌های آلی‌فلزی به‌خصوص Uio-66 در کنار پایداری حرارتی بالای آن باعث شده

است، این چهارچوب‌های آلی‌فلزی به ابزار ویژه‌ای برای جذب سطحی تبدیل شوند؛ اما بیش‌ترین کاربرد جذب در چهارچوب‌های آلی‌فلزی تا به امروز در زمینه جذب گازها بوده است و در منابع بسیار اندکی جذب غیر گازها اشاره شده است. ویژگی بسیار جالب چهارچوب‌های آلی‌فلزی در جذب برخلاف بقیه جاذب‌های رایج مانند زئولیت‌ها، کربن فعال و ... این مورد است که خواص شیمیایی و ساختاری این مواد می‌تواند به‌واسطه انتخاب مؤلفه‌های مختلفی که باعث تغییر در خوشه‌های فلزی و لیگاندهای آلی این ساختارها می‌شوند به کلی تغییر کند [۱۰]. در زمان جذب با جاذب یکی از مهم‌ترین فاکتورهای انتخاب جاذب قابلیت اصلاح آن جاذب است. از میان مواد مختلف چهارچوب‌های آلی‌فلزی به دلیل داشتن قابلیت اصلاح‌پذیری ارجحیت خاصی را از خود نشان می‌دهند. در میان اصلاح‌های قابل انجام در تعاملات سطحی، تعاملات الکترواستاتیک از مهم‌ترین آن‌ها هستند. به این دلیل که تعاملات الکترواستاتیک از طریق پتانسیل زتا قابل پیش‌بینی است و نقش بسزایی در جذب سطحی ایفا می‌کند، یکی دیگر از ویژگی‌های شگرفت چهارچوب‌های آلی‌فلزی وجود تخلخل بالا و سطح ویژه‌ی بسیار بالای آن‌هاست که یکی از رکن‌های اصلی انتخاب جاذب‌ها است [۱۱]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های جذب سطحی خوب توانای جداسازی آسان و کاربردی جاذب پس از جذب است. امروزه یکی از بهترین روش‌های موجود برای جداسازی جاذب‌ها پس از جذب، مغناطیسی کردن آن‌ها است. به این معنا که موادی به آن‌ها اضافه شود که خاصیت مغناطیسی را به آن‌ها اضافه کند. در میان مواد موجود برای مغناطیسی کردن جاذب‌ها استفاده از نانو مواد MnFe_2O_4 است. این نانومواد در کنار داشتن خاصیت جذب سطحی در خود باعث ایجاد خاصیت مغناطیسی در Uio-66 نیز می‌شود. MnFe_2O_4 علاوه بر داشتن توانایی جذب خوب، سطح مغناطیسی بسیار بهتری نسبت به دیگر نانومواد همچون NiFe_2O_4 ، ZnFe_2O_4 ، CoFe_2O_4 ، MgFe_2O_4 ایجاد می‌کند. این ویژگی در کنار قیمت ارزان، غیرسمی بودن و کاربردی بودن این نانوذره باعث شده تا کاربرد ویژه‌ای در جذب به دست بیاورد [۱۲-۱۳]. برای جذب راحت‌تر و حمل راحت‌تر نانوذرات MnFe_2O_4 در منابع مختلف جفت کردن این نانوذره با نانوذره TiO_2 گزارش شده است. این کار علاوه بر سادگی کار باعث افزایش میزان جذب به دلیل الکترون آزاد موجود در ترکیب TiO_2 می‌شود. در این مقاله ما نشان داده‌ایم که اکسید تیتانیوم می‌تواند به‌صورت بالقوه حامل بسیار عالی برای نانوذره MnFe_2O_4 باشد و در نهایت روش بسیار ساده و کاربردی برای جفت کردن نانوکامپوزیت $\text{Uio-66-Mn-Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ پیشنهاد داده‌ایم که توانایی بسیار بالایی

استفاده شد. برای پوشش دادن TiO_2 بر روی MnFe_4O_4 از پیش ماده Degussa P25 تهیه شده از شرکت (ایونیک) استفاده شد. در ابتدا ۰/۱۵ گرم از MnFe_4O_4 سنتز شده

در جداسازی کروم از پسماندهای آبی دارد؛ و به خوبی می تواند پس از جذب توسط میدان مغناطیسی از آب جدا شود.



شکل ۱ طرحواره روش سنتز جاذب و جذب یون کروم
Figure 1 Schematic of the adsorption and adsorption of chromium ions

را با ۰/۱۵ گرم استیل تری متیل آمونیوم برومید (cetyltrimethylammonium bromide) (CTAB) به ۱۳۵ میلی لیتر از مخلوط محلول ان- بوتانول و اتانول خالص (۸ به ۱) اضافه می کنیم. پس از سانتریفوژ چند قطره محلول اسید نیتریک ۲ درصد به آن اضافه شد. سپس به محلول ۰/۰۷۶ گرم Degussa P25 اضافه می کنیم و محلول را به داخل حمام فراصوت تحت تابش پرتوی فرابنفش انتقال می دهیم، سپس محلول را توسط سانتریفوژ جدا کرده و رسوب تشکیل شده چندین بار با محلول آب یونیزه و اتانول شست و شو می دهیم.

۲ آزمایش ها

۱-۲ مواد و روش ها

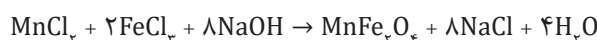
در این تحقیق برای ساخت مواد از پیش ماده تهیه شده از شرکت مرک (Merck) آلمان و ایونیک (Evonik) استفاده شد.

۲-۲ سنتز جاذب $\text{UIO-66-MnFe}_4\text{O}_4\text{-TiO}_2$

۱-۲-۲ سنتز MnFe_4O_4

برای سنتز MnFe_4O_4 از روش هم رسوبی ساده استفاده شد. در ابتدا مقدار ۱۰/۸۱۲ گرم از پیش ماده کلرید آهن (III) شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به همراه ۳/۹۵۸ گرم کلریدمنگنز (II) چهار آبه ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) تهیه شده از شرکت مرک آلمان با نسبت مولی (۱:۲) ($\text{Fe}:\text{Mn}$) بر اساس فرمول شیمیایی شماره ۱. سپس برای تنظیم pH از محلول NaOH ۲ مولار استفاده شد. پس از تغییر رنگ محلول توسط آهن ربای خارجی، رسوب MnFe_4O_4 تشکیل شده به رنگ سیاه جدا شد. نانوذره MnFe_4O_4 تشکیل شده به مدت ۱۲ ساعت در کوره در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

(۱)



۳-۲-۲ سنتز $\text{UIO-66-MnFe}_4\text{O}_4\text{-TiO}_2$

برای سنتز $\text{UIO-66-MnFe}_4\text{O}_4\text{-TiO}_2$ در زمان سنتز UIO-66 ماده از پیش سنتز شده $\text{MnFe}_4\text{O}_4\text{-TiO}_2$ را به ترکیبات اضافه می کنیم. برای سنتز UIO-66 از روش هیدروترمال استفاده شد. در این روش در ابتدا ۰/۴۲۴ گرم نمک زیرکانیم کلرید (ZrCl_4) و ۰/۲۷۲ گرم ۱ و ۴ بنزن دی کربوکسیلیک (H_2BDC) را به همراه ۰/۱۳۵ گرم از $\text{MnFe}_4\text{O}_4\text{-TiO}_2$ سنتز شدن را در ۲۰۰ گرم حلال دی متیل فرامید (DMF) بر روی هم زن حل می کنیم. به منظور فعال سازی محلول حاصل را با حلال دی متیل فرامید به خوبی شست و شو می دهیم و پس از آن به مدت ۴ روز درون محلول کلروفورم غوطه ور می سازیم.

۴-۲-۲ ساخت نمونه فلز آلاینده

برای ساخت نمونه آلاینده از دی کرومات پتاسیم با فرمول شیمیایی $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ استفاده شد. در این کار از

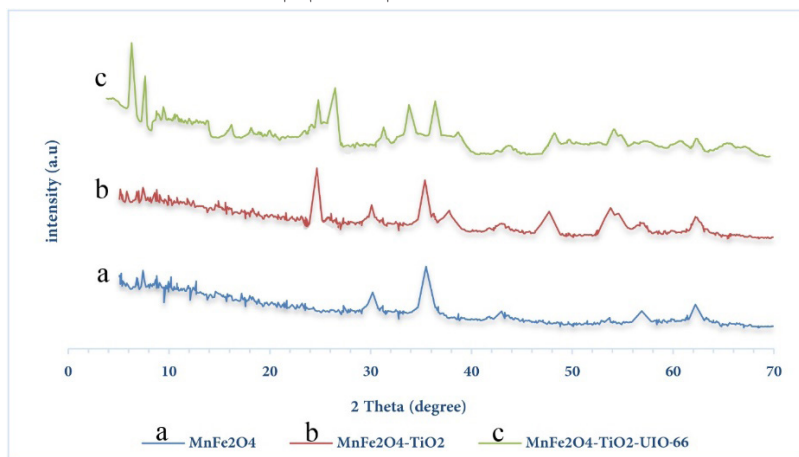
۲-۲-۲ سنتز $\text{MnFe}_4\text{O}_4\text{-TiO}_2$

برای سنتز $\text{MnFe}_4\text{O}_4\text{-TiO}_2$ از روش فراصوت و اتاق UV

محلول استاندارد ۱۰۰ میلی لیتر در لیتر استفاده شد که برای تولید آن ۰/۲۸۲۹ گرم از دی کرمات پتاسیم را در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار دیونیزه شده حل شد. برای ساخت نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف از نمونه اولیه استفاده شد که برای آزمون‌های مختلف رقیق‌سازی می‌شد.

۲۵،۳۸،۴۸،۵۴ = 2θ نیز قله‌های (b) نیز قله‌های $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ را در ترکیب $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ تایید کرده و در نهایت شکل ۱ (c) سه قله $2\theta=7.9, 27$ مشخص کننده ماده UIO-66-Mn در ترکیب UIO-66-Mn است و مابقی قله‌های موجود در شکل

محلول استاندارد ۱۰۰ میلی لیتر در لیتر استفاده شد که برای تولید آن ۰/۲۸۲۹ گرم از دی کرمات پتاسیم را در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار دیونیزه شده حل شد. برای ساخت نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف از نمونه اولیه استفاده شد که برای آزمون‌های مختلف رقیق‌سازی می‌شد.



شکل ۲ الگوی XRD برای نمونه‌های سنتز شده (a) MnFe_2O_4 ، (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ، (c) $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Figure 2 XRD pattern for synthesized samples of (a) MnFe_2O_4 , (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, (c) $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

مربوط بقیه مواد است که در بالا بیان شد.

۳-۲ تعیین مشخصات جاذب

۱-۳-۲ پراش پرتوی ایکس (XRD)

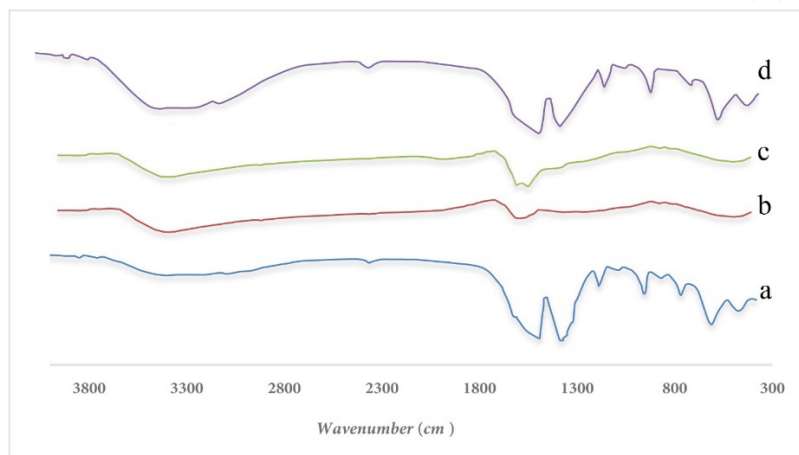
به منظور بررسی ساختار جاذب سنتز شده، پراش پرتوی ایکس (XRD) انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

در شکل ۲ نتایج آزمون XRD نشان داده شده است. برای نمونه MnFe_2O_4 در شکل ۱ (a) قله‌های

۲-۳-۲ آزمون FTIR

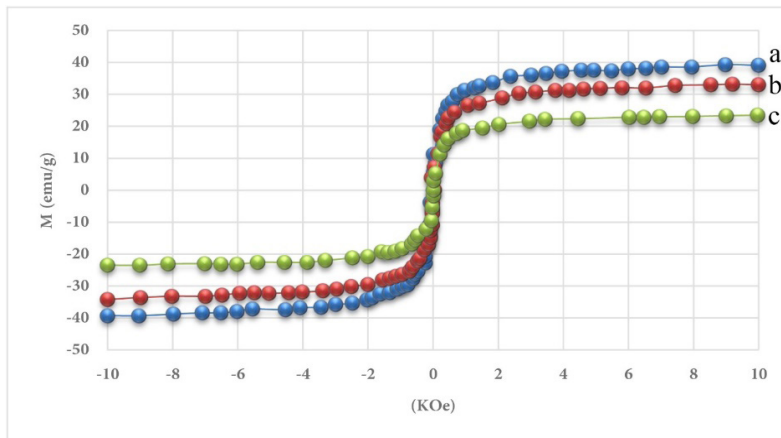
نتایج آزمون FTIR در شکل ۳ به طور کامل به نمایش درآمده است.

در شکل ۲ (a) ترکیب چارچوب آلی فلزی UIO-66



شکل ۳ طیف FTIR برای نمونه‌های سنتز شده (a) UIO-66 ، (b) MnFe_2O_4 ، (c) $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ، (d) $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Figure 3 FTIR spectra for synthesized samples of (a) UIO-66 , (b) MnFe_2O_4 , (c) $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, (d) $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$



شکل ۴ منحنی مغناطیسی برای (a) MnFe_2O_4 ، (b) $\text{TiO}_2\text{-MnFe}_2\text{O}_4$ و (c) $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$
Figure 4 Magnetic curve for (a) MnFe_2O_4 , (b) $\text{TiO}_2\text{-MnFe}_2\text{O}_4$ and (c) $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

به ترتیب $39/2$ ، $33/4$ و $23/5$ emu/g هستند و به دلیل قرار گرفتن TiO_2 در کنار MnFe_2O_4 ، MnFe_2O_4 در مقایسه با اشباع مغناطیسی کم تری دارد و در زمانی که با UIO-66 جفت می‌شود، قدرت مغناطیسی نسبت به قبل کاهش پیدا می‌کند اما نانوکامپوزیت $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ همچنان دارای قدرت مغناطیسی قوی است که این مهم نشان‌دهنده توانایی آن برای جداسازی مغناطیسی و بازیابی است.

۲-۳-۴ مساحت سطح (BET)

برای مشخص شدن مساحت سطح نمونه‌های سنتز شده از دستگاه تخلخل‌سنج Surface Area & Porosity Analyzer (BET) ساخت شرکت Microneritics مدل TriStar II PLUS استفاده شد و با استفاده از هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن در دمای 77 درجه‌ی سانتی‌گراد میزان تخلخل اندازه‌گیری شد مقادیر این تخلخل در جدول شماره ۱ است.

دارای قله‌ای در ناحیه $1521/0.5$ cm^{-1} و قله‌ای در $1407/35$ cm^{-1} که نشان‌دهنده دو گروه کربوکسیلات متعلق به ۴ و ۱ بنزن دی کربوکسیلات است که از سمت ۰ خود به فلز زیرکانیوم متصل شده‌اند. قله‌ای در ناحیه $1193/32$ cm^{-1} گزارش شده است که نشان‌دهنده‌ی حلقه بنزنی موجود در ترکیب در ساختار BDC موجود در ترکیب UIO-66 است. دو قله در ناحیه $1521/0.5$ و $1407/35$ cm^{-1} مربوط به دو پیوند کربن-اکسیژن که یکی دارای پیوند دوگانه کربونیل است و در ناحیه‌ی $1525/37$ قرار دارد و دیگری دارای پیوند یگانه کربن اکسیژن است که در ناحیه $1407/35$ cm^{-1} ظاهر می‌شود. شکل ۲ (b) مربوط به ماده MnFe_2O_4 است و قله‌های 500 تا 600 cm^{-1} مربوط به پیوندهای فلزی Fe-O، Mn-O است. شکل ۲ (c) نیز قله‌های 1426 cm^{-1} ، 1641 cm^{-1} ، 2926 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوندهای موجود در ماده TiO_2 است و در نهایت در شکل ۲ (d) قله‌هایی که مشاهده می‌شود نمایانگر مجموع پیوندهای فوق در ماده $\text{UIO-66-TiO}_2\text{-MnFe}_2\text{O}_4$ است.

۲-۳-۳ بررسی خواص مغناطیسی

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است تمامی نمونه‌ها ویژگی فوق‌العاده پارامغناطیسی را به نمایش گذاشته‌اند و MnFe_2O_4 خالص، $\text{TiO}_2\text{-MnFe}_2\text{O}_4$ و $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ دارای مقادیر اشباع مغناطیسی

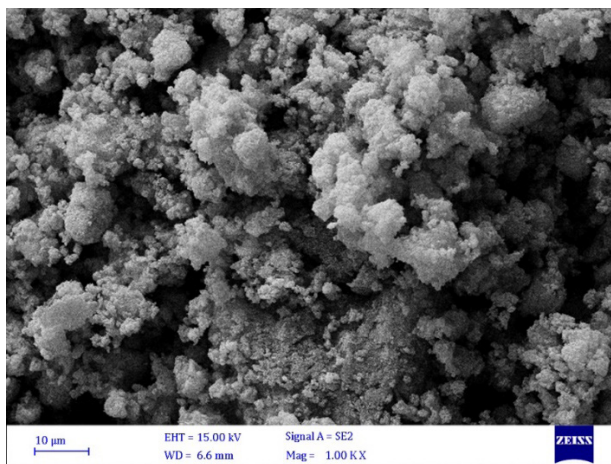
۲-۳-۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح جاذب

به منظور بررسی سطح از نمونه جاذب سنتز شده تصویر SEM با کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی گرفته شد. عکس گرفته شده سطح جاذب را به خوبی

جدول ۱ مساحت سطح جاذب‌های ساخته شده

Table 1 The surface area of the synthesized samples

sample	SBET [m^2/g]
MnFe_2O_4	94.1
$\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$	132.1
$\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-UIO-66}$	836
UIO-66	1167.16



شکل ۵ تصویر SEM گرفته شده از سطح نمونه سنتز شده
Figure 5 SEM image taken from the synthesized sample surface

شامل مجموعه‌ای از روش‌های تجربی است که تلاش می‌کند با برآزش رابطه مابین داده‌های تجربی مستقل بهتری، حالت را برای پاسخ مطلوب محاسبه کند.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

در اینجا Y پاسخ پیش‌بینی شده است، عرض از مبدأ، و ثابت‌های برآزش و متغیرهای مستقل هستند. برای بررسی متغیرها از ۳۱ آزمایش به ترتیب بیان شده در جدول ۲ استفاده شد. برای تجزیه و تحلیل رگرسیون معادلات از نرم‌افزار Matlab کمک گرفته شد. معادلات با استفاده از تحلیل آماری ANOVA (تحلیل واریانس) مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی متغیرهای وابسته و مستقل از نمایش‌های دوبعدی و سه‌بعدی نرم‌افزار کمک گرفته شد. برای مشخص شدن میزان جذب Cd(II) از دستگاه طیف‌سنج مرئی فرابنفش

نشان می‌دهد. شکل شماره ۵، سطح جاذب را نشان می‌دهد.

۲-۴ طراحی آزمایش

در این تحقیق برای انجام آزمایش‌ها از طراحی آزمایش کمک گرفته شد. طراحی آزمایش انجام گرفته در تحقیق به وسیله نرم‌افزار و به کمک روش طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام گرفت. برای طراحی آزمایش، چهار پارامتر عملیاتی مهم شامل pH، میزان جاذب، غلظت یون فلزی و زمان آزمایش در ۵ سطح مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج و پارامترهای عملیاتی طراحی آزمایش در جدول ۳ نمایش داده شده است.

برای بررسی رابطه بین مقادیر به دست آمده از

جدول ۲ محدوده تغییر ایجاد شده در متغیرها
Table 2 Coded levels and values of experimental design

Variables Levels	a- Initial metal concentration (mg/L)	b- pH	c- absorption time(min)	d- Absorbent amount(gr)
2	0.25	75	6	1000
1	0.2	60	5	800
0	0.15	45	4	600
-1	0.1	30	3	400
-2	0.05	15	2	200

UV/Visible) ساخت شرکت UNICO مدل UV/VIS 4800 استفاده شد. برای محاسبه درصد جذب Cr(VI) از معادله شماره ۴ استفاده شد.

$$R(\%) = \left[\frac{c_i - c_f}{c_i} \right] * 100 \quad (4)$$

در اینجا غلظت اولیه فلز (mg/L)، غلظت فلز بعد از

آزمایش‌ها و مدل‌سازی از معادله شماره ۲ استفاده شد.

$$X_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (2)$$

برای مشخص شدن تعامل‌های موجود مابین متغیرهای مستقل در طراحی آزمایش از روش RSM و معادله‌ی چندجمله‌ای شماره ۳ استفاده شد. در واقع روش RSM

جدول ۳ داده‌های طراحی آزمایش
Table 3 Test Design Data

W	Software parameters (a-d)				actual values used in the experiment				result obtained by adsorbent
	a	b	c	d	a- Initial metal concentration (mg/l)	b- pH	c- absorption time (min)	d- adsorbent amount (mg)	Absorption Percentage (%)
1	1	1	-1	-1	800	5	30	0.1	42.32
2	0	0	-2	0	600	4	15	0.15	70.32
3	0	0	0	0	600	4	45	0.15	96.85
4	1	1	-1	1	800	6	30	0.2	41.68
5	0	0	0	0	600	4	45	0.15	96.53
6	1	-1	1	-1	800	3	60	0.1	72.92
7	0	0	0	-2	600	4	45	0.05	58.46
8	1	-1	-1	-1	800	3	30	0.1	91.32
9	0	0	0	0	600	4	45	0.15	96.56
10	0	0	2	0	600	4	75	0.15	96.32
11	1	1	1	-1	800	5	60	0.1	39.42
12	-1	1	1	1	400	5	60	0.2	53.51
13	1	-1	-1	1	800	3	30	0.2	70.96
14	0	2	0	0	600	6	45	0.15	62.22
15	1	-1	1	1	800	3	60	0.2	49.46
16	1	-1	1	-1	800	3	60	0.1	40.23
17	-1	-1	1	1	400	3	60	0.2	77.36
18	0	0	0	0	600	4	45	0.15	97.95
19	0	0	0	0	600	4	45	0.15	97.68
20	0	0	0	0	600	4	45	0.15	97.28
21	-2	0	0	0	200	4	45	0.15	68.36
22	-1	1	-1	-1	400	5	30	0.1	81.23
23	1	1	1	1	800	5	60	0.2	43.28
24	0	0	0	0	600	4	45	0.15	96.28
25	-1	-1	-1	1	400	3	30	0.2	84.63
26	2	0	0	0	1000	4	45	0.15	88.91
27	-1	1	1	-1	400	5	60	0.1	70.86
28	-1	-1	-1	-1	400	3	30	0.1	78.96
29	-1	-1	1	-1	400	3	60	0.1	82.56
30	0	0	0	2	600	4	45	0.25	86.01
31	0	-2	0	0	600	2	45	0.15	54.81

۱-۳ تحلیل طراحی آزمایش

برای محاسبه پاسخ‌های پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار از داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. معادله چندجمله‌ای مرتبه دوم شماره ۵ ما بین پاسخ‌های به‌دست آمده از آزمایش‌ها و متغیرهای مستقل به دست آمد.

گذشت زمان جذب (mg/L) هستند. تمام آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام شد و برای درصد از میانگین‌گیری استفاده شد.

۳ نتایج و بحث

که میزان قابل توجهی از فلز در زمان کوتاه و با میزان کم جاذب جذب شده‌اند. این موضوع می‌تواند به دلیل نسبت کل مکان‌های فعال در سطح جاذب نسبت به تمامی یون‌های فلزی در محلول باشد. همچنین به خاطر تعامل بالایی که جاذب با یون‌های فلزی دارد، باعث شده تا به‌واسطه‌ی سطح ویژه زیاد جاذب، با

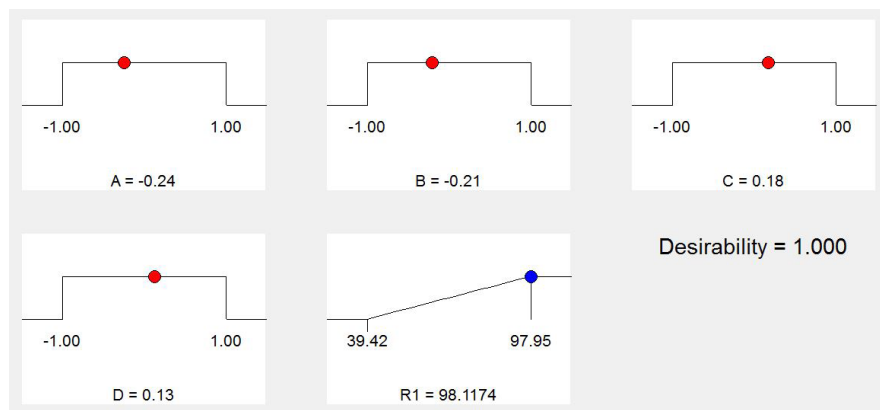
$$Y=97.52-5.36a-5.1875b-1.3125c-0.03d-2.37ab-2.3781ac+0.9931ad+2.091bc-0.6619bd+4.62cd-6.09a^2-11.7716b^2-5.8466c^2-7.2279d^2+\varepsilon \quad (5)$$

که در اینجا Y درصد حذف آلاینده است و a، b، c و d متغیرهای مستقل آزمایش هستند که به ترتیب

جدول ۴ مقادیر بهینه برای ۴ متغیر مستقل غلظت اولیه فلز (b) pH، (a)، (c) زمان جذب (c)، (d) میزان جاذب (d)

Table 4 optimum values for 4 independent variables, (a) Initial metal concentration, (b) pH, (c) Absorption time, (d) Absorbent amount

Independent variables	(a) Initial metal concentration (mg/L)	(b) pH	(c) Absorption time (min)	(d) Absorbent amount (gr)
Optimum amount	552	3.79	42.3	0.143



شکل ۶ داده‌های بهینه مشخص شده توسط نرم افزار طراحی آزمایش
Figure 6 Optimal data specified by the test design software

مقدار کمی از جاذب میزان بالایی از یون‌های فلزی جذب شود. از طرفی بالا بودن غلظت یون‌های فلزی در محلول باعث می‌شود تا پس از مدتی مکان‌های فعال بر روی جاذب اشباع شده و میزان جذب، کاهش یابد. این موضوع با بررسی شکل‌ها به خوبی مشخص است. بعد از افزایش غلظت فلز از حد مشخص به دلیل ایجاد رقابت و پر شدن سطح جاذب و مکان‌های فعال دیده می‌شود که جذب کاهش پیدا می‌کند. این تغییر به شدت کم است و با اندازه گیری‌های بسیار دقیق در حد کمی قابل مشاهده است [۱۴-۱۵]؛ بنابراین تحلیل‌های آماری باتوجه به شکل‌ها نشان می‌دهد که اثر متقابل بین غلظت اولیه یون‌های فلزی و جاذب موردنظر اثری معنادار است، به این ترتیب که تغییر غلظت اولیه فلز بر روی میزان جذب تأثیر بسزایی دارد. از جنبه‌ای دیگر تجمع و متراکم شدن جاذب در محلول باعث کاهش سطح مؤثر جاذب شده و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد [۱۴]. غلظت اولیه یون‌های فلزی به‌عنوان نیروی محرکه مهم برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین دو فاز جامد و مایع عمل می‌کند. در نتیجه میزان جذب در غلظت‌های

(غلظت اولیه فلز، pH، زمان آزمایش، میزان جاذب) و ε نیز میزان استاندارد خطا است. مقدار اولیه یون فلزی (b) pH، (a)، (c) زمان جذب (c) و میزان جاذب (d) برای جاذب $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ در بهترین و بهینه ترین شرایط، به ترتیب ۵۵۲ (Mg/L)، ۳/۷۹، ۴۲/۳ (Min) و ۰/۱۴۳ (g) بود. همچنین میزان بهینه مشخص شده در طراحی آزمایش توسط نرم افزار در شکل ۶ نمایش داده شده است. در جدول ۴ مقادیر بهینه آورده شده است.

۲-۳ تأثیر غلظت اولیه فلز

در شکل شماره ۷ نتایج تأثیر غلظت اولیه فلز و زمان برحسب درصد حذف فلز به‌دست‌آمده از نرم‌افزار نشان داده شده است. برای سنجش تأثیر غلظت اولیه فلز و توانایی جذب فلز بر روی جاذب، میزان غلظت‌های اولیه فلز از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ (mg/l) مورد بررسی قرار گرفت. در شکل شماره ۸ نتایج تأثیر غلظت اولیه فلز و میزان جاذب برحسب درصد حذف فلز نشان داده شده است. با بررسی شکل شماره ۷ و ۸ مشخص می‌شود

جذب بالا در زمان اولیه به دلیل سطح ویژه بالا و مکان های فعال زیاد جاذب است و سپس این ظرفیت جذب کاهش پیدا می کند و به کندی پیش می رود تا در نهایت تقریباً ثابت شود. ویژگی های جذب، نظیر زمان رسیدن به حالت تعادل به ماهیت ساختاری جاذب بستگی دارد که با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که ساختار جاذب سنتز شده برای جذب یون های فلزی کادمیم بسیار مناسب است. همان طور که اشاره شد می توان فرایند جذب را به دو مرحله متفاوت از نظر سرعت جذب تقسیم کرد. در مرحله اول در مدت زمان کم با سرعت بالا و مرحله دوم در مدت زمان طولانی تری با سرعتی کم تر به انجام می رسد. بالا بودن سرعت جذب در مرحله اول بیش تر به خاطر زیاد بودن مکان های فعال روی جاذب است و آزاد بودن تمام آن ها است که به سرعت توسط یون های فلزی پر می شود و کندی جذب در مرحله دوم می تواند به خاطر مشکلاتی باشد که یون های فلزی در زمان جذب شدن روی جاذب با آن روبرو هستند. چون در این مرحله یون های فلزی سعی می کنند مکان های فعال باقی مانده روی جاذب را پر کنند که این امر به طول می انجامد و همچنین نیروی دافعه ایجاد شده مابین یون های فلزی در این امر نیز می تواند دخیل باشد [۱۸-۱۹]. با بررسی های نرم افزاری مشخص شد زمان بهینه برای جذب، $42/3$ دقیقه است که بعد از آن همان طور که اشاره شد سرعت جذب بسیار کاهش پیدا می کند و در نهایت افزایش چشم گیری نخواهد داشت. با بررسی و مقایسه جاذب سنتز شده با دیگر جاذب های بیان شده در منابع مشخص است سرعت جذب برای جذب فلز آلاینده بسیار بالا است و توانایی جذب بالا را در زمان های پایین دارد و در نهایت مقدار فلز آلاینده به اندازه ای کم می شود که می توان از ادامه جذب صرف نظر کرد.

۳-۵ تأثیر میزان جاذب

برای بررسی تأثیر یون جاذب میزان جاذب از $0/5$ تا $0/25$ گرم بررسی شد. با بررسی شکل ۹ و ۱۱ می توان به تأثیر میزان جاذب در محلول پی برد. با بررسی نمودارها مشخص است که میزان بسیار پایین جاذب در محلول، موجب جذب بسیار بالای فلز شده است و جاذب به خوبی توانایی جذب مواد را به خود دارا است. حداکثر ظرفیت جذب، میزان 552 (mg/l) برای $0/142$ گرم از جاذب به دست آمده است و با افزایش میزان جاذب تأثیر چندانی بر جذب ندارد و عملاً با افزایش بیش تر جاذب میزان جذب افزایش خاصی پیدا نمی کند. این رفتار می تواند به دلیل توده ای شدن جاذب در محلول به وقوع بپیوندد و قاعدتاً

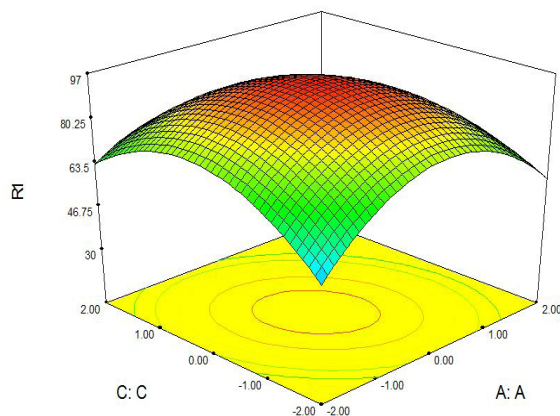
پایین، کم تر می شود و از طرفی در غلظت های بالا به دلیل پر شدن سطح ویژه جاذب و تجمع بیش از حد میزان فلز بر روی جاذب که نیروی دافعه را در پی دارد باعث می شود درصد جذب، کاهش، نشان دهد. به همین دلیل در اینجا میزان بهینه برای هر دو پارامتر مشخص شده است.

۳-۳ تأثیر pH

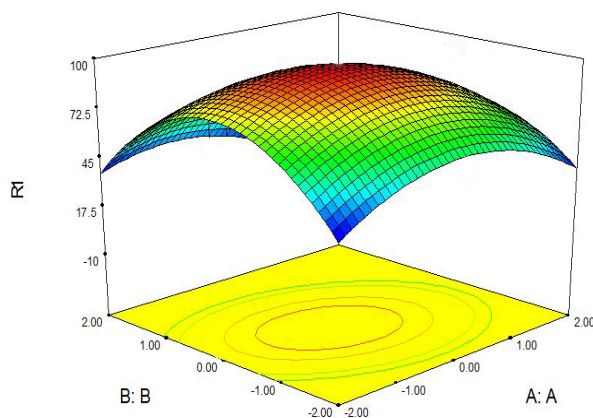
در شکل شماره ۹ می توان تأثیر غلظت فلز اولیه و pH را بر درصد جذب مشاهده کرد. یکی از پارامترهای مهم که به شدت در فرایند جذب تأثیر گذار است، pH محلول آبی است زیرا تأثیر بسزایی در شارژ سطحی جاذب و درجه یونیزه شدن آن دارد. داده های شکل شماره ۸ به خوبی تأثیر pH بر جذب را نشان می دهد. برای مشخص شدن میزان تأثیر pH بر روی جذب pH محیط آزمایش از ۲ تا ۶ تغییر داده شد و آزمایش ها به انجام رسید بعد از تحلیل داده ها به وسیله نرم افزار به خوبی مشخص شد در pH های بسیار کم میزان جذب پایین بوده است و تا رسیدن به میزان بهینه pH با افزایش آن میزان جذب، رشد و سپس کاهش می یابد. با تحلیل نتایج، میزان بهینه $\text{pH} = 3/79$ به دست آمد. با تغییر pH محلول مشخصات سطحی جاذب اصلاح شده و باعث بهبود در فرایند جذب می شود [۱۶]. کروم در محلول بیش تر به صورت یون های CrO_4^{2-} ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، CrO_4^- موجود هستند. اما در pH های کم، بیش تر به صورت یون HCrO_4^- است که در نهایت موجب جذب الکترواستاتیک بر روی سطح جاذب می شود. با افزایش pH به تدریج دو عامل موجب کاهش جذب کروم بر روی جاذب می شود که یکی افزایش یون CrO_4^{2-} در محلول است و از طرفی بعد از $\text{pH} = 6$ رقابت مابین OH^- ایجاد شده در محیط و یون کروم باعث کاهش میزان جذب می شود. همچنین ترجیح داده می شود که فرایند جذب در pH اسیدی متعادل اتفاق بیافتد این مهم به این دلیل است که اسیدی بودن محیط محلول اثر مثبتی در اتصال یون های فلزی به مکان های فعال روی جاذب دارد. زمانی که pH محلول بالا می رود [۱۷].

۳-۴ تأثیر زمان جذب

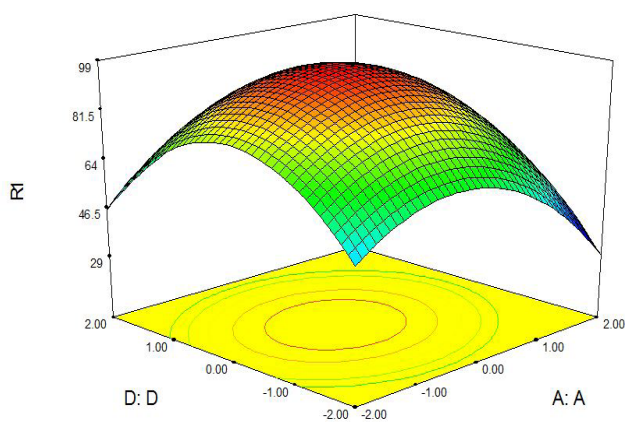
برای مشخص شدن تأثیر زمان تماس بر جذب بازه ۱۵ تا ۷۵ دقیقه برای آزمایش ها در نظر گرفته شد. با بررسی شکل شماره ۷ و شماره ۱۰ تأثیر زمان به خوبی قابل مشاهده است. با بررسی شکل ها و تأثیر زمان به خوبی مشخص می شود که میزان جذب در اولین تماس های جاذب و فلز بسیار بالا است و درصد



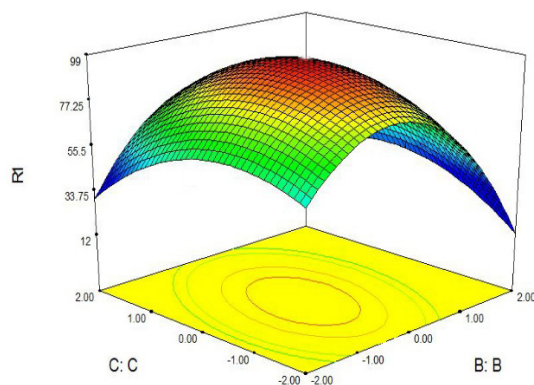
شکل ۷ تأثیر غلظت اولیه فلز (A:A) و زمان جذب (C:C) بر روی جذب Cr(VI) به وسیله جاذب سنتز شده
 Figure 7 Effect of initial metal concentration (A: A) and adsorption time (C: C) on the adsorption of Cr (VI) by the synthesized adsorbent



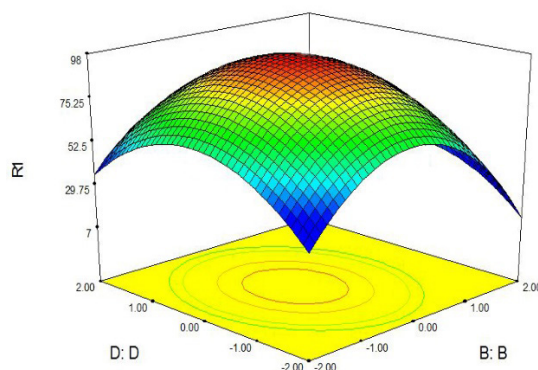
شکل ۸ تأثیر غلظت اولیه فلز (A:A) و pH (B:B) بر روی جذب Cr(VI) به وسیله جاذب سنتز شده
 Figure 8 Effect of initial metal concentration (A:A) and pH (B:B) on the adsorption of Cr (VI) by the synthesized adsorbent



شکل ۹ تأثیر غلظت اولیه فلز (A:A) و مقدار جاذب (D:D) بر روی جذب Cr(VI) به وسیله جاذب سنتز شده
 Figure 9 Effect of initial metal concentration (A: A) and adsorbent amount (D:D) on the adsorption of Cr (VI) by the synthesized adsorbent



شکل ۱۰ تأثیر زمان جذب (C:C) و pH (B:B) بر روی جذب Cr(VI) به وسیله جاذب سنتز شده
Figure 10 Effect of adsorption time (C: C) and pH (B:B) on the adsorption of Cr (VI) by the synthesized adsorbent



شکل ۱۱ تأثیر غلظت مقدار جاذب (D:D) و pH (B:B) بر روی جذب Cr(VI) به وسیله جاذب سنتز شده
Figure 11 Effect of adsorbent amount (D: D) and pH (B:B) on the adsorption of Cr (VI) by the synthesized adsorbent

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_m(b)} + \frac{C}{q_m} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (7)$$

در اینجا q_e میزان جذب Cd(II) ، C غلظت تعادلی در جذب (mg/g) و b ثابت لانگمویر (L/mg) هستند. از طرفی q_m حداکثر میزان ظرفیت جذب تک لایه است. K_f (mg/g) و n (L/mg) ثابت های فرندلیچ هستند. داده های آزمایش میزان جذب در دمای ثابت و غلظت مشخص در فرمول های ۵ و ۶ قرار گرفت و رسم شدند و ثابت های معادله به وسیله شیب خط رسم شده محاسبه شد. برای بررسی بهتر هم دمای لانگمویر می توان از عدد بدون بعد (R_L) استفاده کرد. برای محاسبه R_L می توان به کمک ثابت b و غلظت اولیه فلز با استفاده از فرمول شماره ۷ استفاده کرد. اگر همبستگی به دست آمده R^2 برای هم دمای لانگمویر بالاتر بود می توان نتیجه گرفت جذب به صورت تک لایه و

افزایش میزان جاذب در محلول بر این امر می افزاید. این پدیده باعث می شود مکان های فعال روی جاذب کاهش یابد و در ظرفیت جذب تأثیر بسزایی می گذارد عملاً افزایش میزان جاذب تنها باعث مصرف بیش تر جاذب می شود و بازده چندانی بر روی جذب نخواهد داشت [۱۹-۲۱]. توده ای شدن جاذب در محلول نیز باعث کاهش سطح ویژه و مؤثر جاذب می شود [۲۳]. همچنین این پدیده که در اثر افزایش غلظت جاذب به وقوع می پیوندد باعث کاهش نفوذ در طول مسیرش می شود که نتیجه ای جز کاهش اندک در روند جذب در پی ندارد [۲۴-۲۵].

۳-۶ هم دمای جذب

برای تحلیل داده های جذب از دو هم دمای لانگمویر (Langmuir isotherm) معادله شماره ۶ و فرندلیچ (Freundlich isotherm) معادله شماره ۷

جدول ۵ عامل R_L برای جاذب سنتز شده
Table 5 R_L factor for synthesized adsorbent

R_L	adsorbent
0.89	UIO-66 - $MnFe_2O_4$ - TiO_2
0.91	
0.912	
0.94	
0.96	

جدول ۶ متغیرهای هم دمای لانگمویر و فرنرلیچ برای جاذب سنتز شده
Table 6 Langmuir and Freundlich isotherm variables for synthesized adsorbents

Langmuir isotherm	UIO-66 - $MnFe_2O_4$ - TiO_2
q_{max}	1036.4
b	0.0381
R^2	0.996
Freundlich isotherm	UIO-66 - $MnFe_2O_4$ - TiO_2
1/n	1.628
K_f	4.568
R^2	0.913

برای جذب فیزیکی ماده حل‌شونده است. در حالی که مدل شبه مرتبه دوم بر مبنای فرض جذب همراه با واکنش شیمیایی استوار است. معادله مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در معادله های شماره ۹ و ۱۰ آمده است.

$$\log(q_e - q) = \log c - \frac{K_1}{2.303} \quad (9)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{t q_e} \quad (10)$$

در اینجا q_e ظرفیت جذب (mg/g) در زمان تعادل و q ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t (دقیقه) هستند. K_1 ضریب ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول (L/min) است. ضریب ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) است. همبستگی مابین داده های آزمایشگاهی و مدل با مشخص کردن R^2 در جدول شماره ۷ نشان داده شد. با تجزیه و تحلیل داده های جدول شماره ۷ مشخص می شود مدل شبه مرتبه دوم با همبستگی بالاتر و R^2 بیش از ۰/۹۹ ارجحیت بالاتری برای توصیف سینتیک جذب دارد.

با بررسی پارامتر R^2 و R_L و $n/1$ می توان به خوبی مشخص کرد که بهترین مدل برای پیش بینی و برازش سینتیک جذب مدل شبه مرتبه دوم است. با این بیان مشخص می شود که جذب به صورت شیمیایی و ناهمگن صورت می گیرد.

همگن بوده است. اما اگر این همبستگی و R^2 بالاتر بود می توان نتیجه گرفت جذب به صورت چندلایه و ناهمگن بوده است. نتایج به دست آمده برای داده های (R_L) در جدول شماره ۶ و نتایج همدمای لانگمویر و فرنرلیچ در جدول شماره ۸ آمده است.

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \quad (8)$$

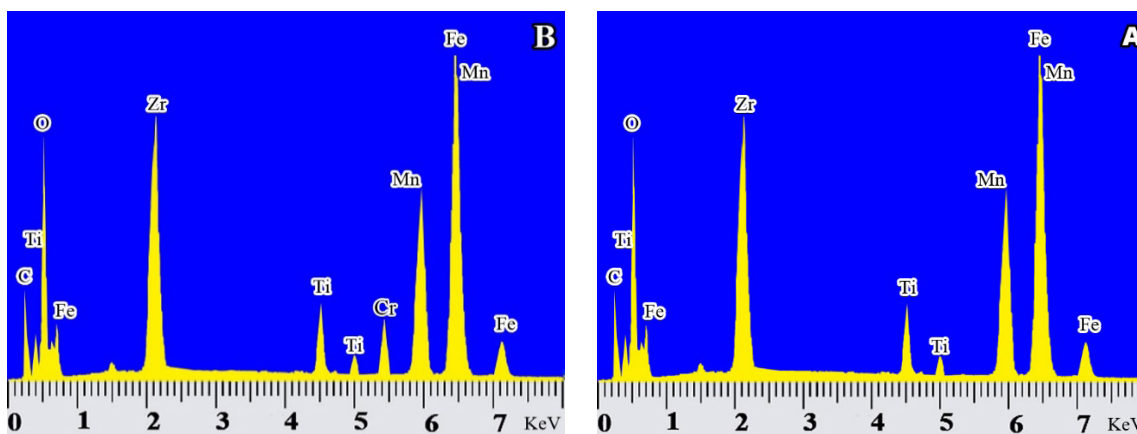
با بررسی داده های R^2 برای هم دمای لانگمویر و فرنرلیچ مشخص می شود برازش هم دمای لانگمویر برای جاذب با R^2 برابر با ۰/۹۹۶ بهینه تر بوده و همبستگی بهتری از خود نشان می دهد. با توجه به این مشخص می شود که جذب فلز بر روی جاذب به صورت تک لایه و همگن بوده است. شاهد این گواه هم چنین می تواند میزان R_L کم تر از ۱ و همچنین بیش تر از ۱ بودن مقدار $n/1$ در هم دمای فرنرلیچ هست. در نتیجه معادله هم دمای لانگمویر تبعیت بهتری برای جاذب دارد.

۳-۷ بررسی سینتیک جذب

برای بررسی سینتیک جذب با کمک دو مدل سینتیک شبه درجه اول (Pseudo-first-order kinetic model) و شبه درجه دوم (pseudo-second-order model) استفاده شد. مدل سینتیک شبه درجه اول لاگرانژی

جدول ۷ متغیرهای معادله های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم
Table 7 Variables of pseudo-first order & pseudo-Second order -model equations

pseudo-first order -model	UIO-66 - MnFe_2O_4 - TiO_2
q_e	572
K_1	0.326
R_2	0.902
pseudo-Second order -model	UIO-66 - MnFe_2O_4 - TiO_2
q_e	694
K_2	0.394
R_2	0.996



شکل ۱۲ طیف EDX از نمونه جاذب سنتز شده قبل و بعد از جذب Cr(VI) . (A) طیف EDX قبل از جذب Cr(VI) ، (B) طیف EDX بعد از جذب Cr(VI)

Figure 12 EDX spectra of the adsorbent sample synthesized before and after Cr (VI) adsorption, (A) EDX spectrum before Cr (VI) adsorption, (B) EDX spectrum after Cr (VI) adsorption

شرایط بهینه جذب برای غلظت اولیه فلز و میزان بهینه جاذب به ترتیب ۵۵۲ میلی گرم بر لیتر و ۰/۱۴۳ گرم به دست آمد. همچنین مقدار بهینه pH و زمان مورد نیاز برای جذب بهینه به ترتیب ۳/۷۹ و ۴۲/۳ دقیقه به دست آمد. بررسی مطالعه سینتیک و هم دمای جذب نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و هم دمای لانگمویر به خوبی داده های جذب Cr(VI) را پوشش می دهد. این موضوع بدان معنا است که جذب به صورت تک لایه و همگن و به صورت شیمیایی بر روی جاذب سنتز شده بوده است. حداکثر میزان جذب Cr(VI) در شرایط بهینه ۹۸ درصد به دست آمد. با بررسی مطالعات مشخص شد که جذب سایر فلزها نیز با جاذب سنتز شده امکان پذیر است. همچنین شرایط جداسازی جاذب پس از جذب فلز بررسی شد. نتایج نشان داد جاذب به خوبی توان جداسازی پس از جذب از محلول را دارا است.

۳- بررسی جاذب قبل و بعد از جذب Cr(VI)

در شکل شماره ۱۲ (A) می توان طیف EDX قبل از جذب و در شکل ۱۲ (B) می توان طیف EDX بعد از جذب Cr(VI) را مشاهده کرد. همان گونه که در شکل به خوبی مشخص است قبل از جذب، هیچ قله ای از Cr(VI) مشخص نیست اما بعد از جذب، قله Cr(VI) در محل مشخص خود نمایان شده است.

۴ نتیجه گیری

جذب Cr(VI) در جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{UIO-66-MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ بر پایه چهارچوب آلی فلزی با سطح فعال خوب ۸۳۶ مترمربع بر گرم و خواص مغناطیسی ۲۲ emu بر گرم سنتز شده بررسی شد و سپس شرایط آزمایش با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و طراحی کامپوزیت مرکزی (CCD) بهینه شد.

مراجع

- [1] Babarinde A., Ogundipe K., Sangosanya K.T., and Akintola B.D. «Comparative Study on the Biosorption of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) Using Lemon Grass (*Cymbopogon Citratus*): Kinetics, Isotherms and Thermodynamics» *Chemistry International* 2016 ,102-89 ,2.
- [2] Bian B., Lv L., Yang D., and Zhou L. «Migration of Heavy Metals in Vegetable Farmlands Amended with Biogas Slurry in the Taihu Basin, China» *Ecological Engineering* ,383-380 ,71 2014.
- [3] Fatehi M.H., Zabihi M., and Shayegan J. «Competitive Adsorption of Three Metal Ions Cr(VI), Pb(II) and Hg(II) in the Aqueous Solutions over the Magnetic Activated Carbon Derived from Peach Stone» *Journal of Separation Science and Engineering*, 2019 ,88-76 ,11.
- [4] Klimaviciute R., Bendoraitiene J., Rutkaite R., and Zemaitaitis A. «Adsorption of Hexavalent Chromium on Cationic Cross-Linked Starches of Different Botanic Origins» *Journal of Hazardous Materials* 2010 ,632-624 ,181.
- [5] Mohammadi A., Ataie A., and Sheibani S. «Influence of Mechanical Activation of Barium Hexaferrite Nano-powder on Improvement of its Capability for Cr(VI) Ion Adsorption from Aqueous Solution» *Journal of Separation Science and Engineering*, 2016 ,33-25 ,8.
- [6] Meitei M.D. and Prasad M.N.V. «Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela Polyrhiza* (L.) Schleiden: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies» *Ecological Engineering* 2014 ,317-308 ,71.
- [7] Nasehi P., Mahmoudi B., Abbaspour S.F., and Saei Moghaddam M. «Cadmium Adsorption Using Novel $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-UIO66}$ - Magnetic Nanoparticles and Condition Optimization Using A Response Surface Methodology» *RSC Advances*, 2019 ,20099-20087 ,9.
- [8] Hubadillah, S.K., Othman M.H.D., Ismail A.F., Rahman M.A., Jaafar J., Iwamoto Y., Honda S., Dzahir M.I.H.M., and Yusop M.Z.M. «Fabrication of Low Cost, Green Silica Based Ceramic Hollow Fibre Membrane Prepared from Waste Rice Husk for Water Filtration Application» *Ceramics International* 2018 ,10509-10498 ,44.
- [9] Kitagawa S., and Matsuda R. «Chemistry of Coordination Space of Porous Coordination Polymers» *Coordination Chemistry Reviews* 2007 ,2509-2490 ,251.
- [10] Ahmed I., and Jhung S.H. «Composites of Metal-organic Frameworks: Preparation and Application in Adsorption» *Materials Today* ,17 2014 ,146-136.
- [11] Jiang X., Chen H.Y., Liu L.L., Qiu L.G., and Jiang X. «Fe₃O₄ Embedded ZIF8- Nanocrystals with Ultra-High Adsorption Capacity towards Hydroquinone» *Journal of Alloys and Compounds* 2015 ,1082-1075 ,646.
- [12] Zhong X., Yang J., Chen Y., Qiu X., and Zhang Y. «Synthesis of Magnetically Separable MnFe_2O_4 Nanocrystals via Salt-Assisted Solution Combustion Method and Their Utilization as Dye Adsorbent» *Journal of the Ceramic Society of Japan* 2015 ,398-394 ,123.
- [13] Tawainella R.D., Riana Y., Fatayati R., Kato T., Iwata S., and Suharyadi E. «Sintesis Nanopartikel Manganese Ferrite (MnFe_2O_4) Dengan Metode Kopersipitasi Dan Karakterisasi Sifat Kemagnetannya (Halaman 1 sd 7)» *Jurnal Fisika Indonesia* 18, no. 2015 ,52.
- [14] AjayKumar A.V., Darwish N.A., and Hilal N. «Study of Various Parameters in the Biosorption of Heavy Metals on Activated Sludge» *World Applied Sciences Journal* 2009 ,40-32 ,5.
- [15] Zhu B., Fan T., and Zhang D. «Adsorption of Copper Ions from Aqueous Solution by Citric Acid Modified Soybean Straw» *Journal of Hazardous Materials* 2008 ,308-300 ,153.
- [16] Jain M., Garg V.K., and Kadirvelu K. «Investigation of Cr (VI) Adsorption onto Chemically Treated *Helianthus Annuus*: Optimization Using Response Surface Methodology» *Bioresource Technology* ,102 2011 ,605-600.
- [17] Kumar A.S.K., Kalidhasan S., Rajesh V., and Rajesh N. «Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater» *Industrial & Engineering Chemistry Research* ,69-58 ,51 2012.
- [18] Parida K., Mishra K.G., and Dash S.K. «Adsorption of Toxic Metal Ion Cr(VI) from Aqueous State by $\text{TiO}_2\text{-2MCM41}$: Equilibrium and Kinetic Studies» *Journal of Hazardous Materials* 2012 ,403-395 ,242-241.
- [19] Babarinde A., and Onyiaocha G.O. «Equilibrium Sorption of Divalent Metal Ions onto Groundnut (*Arachis Hypogaea*) Shell:

Kinetics, Isotherm and Thermodynamics» Chemistry International, 2016 ,46-37 ,2.

[20] Iqbal M.J., Cecil F., Ahmad K., Iqbal M., Mushtaq M., Naeem M.A., and Bokhari T.H. «Kinetic Study of Cr(III) and Cr(VI) Biosorption Using Rosa damascena Phytomass: A Rose Waste Biomass» Asian Journal of Chemistry ,25 2013 ,2103-2099.

[21] Wu Y.H., Mi X.M., Jiang L., Li B., and Feng S. «Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study on Biosorption of Cr(VI) by Fresh Biomass of Saccharomyces cerevisiae» Korean Journal of Chemical Engineering 2011 ,901-895 ,28.

[22] Ullah I., Nadeem R., Iqbal M., and Manzoor Q. «Biosorption of Chromium onto Native and Immobilized Sugarcane Bagasse Waste Biomass» Ecological Engineering ,107-99 ,60 2013.

[24] Ofomaja A.E., and Ho Y.S. «Equilibrium Sorption of Anionic Dye from Aqueous Solution by Palm Kernel Fibre as Sorbent» Dyes and Pigments 2007 ,66-60 ,74.

[25] Shukla A., Zhang Y.H., Dubey P., Margrave J. L., and Shukla S.S. «The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water» Journal of Hazardous Materials ,152-137 ,95 2002.