

بررسی عملکرد نانو ذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی

علی اکبر بابایی^۱، زینب بابلی^{۲*}، مهدی احمدی^۱، نعمت اله جعفرزاده^۱، غلام رضا گودرزی^۲

۱) مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی بندر شاپور اهواز
 ۲) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بندر شاپور اهواز

تاریخ پذیرش: ۹۲/۳/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۱۱

چکیده

مقدمه: کروم به دلیل سمیت و به لحاظ تاثیرات مضر یکی از آلاینده های بسیار مهم در منابع آب های سطحی و زیرزمینی، خاک و فاضلاب می باشد. هدف از این پژوهش سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) تثبیت شده با تفاله چای و ارزیابی عملکرد آن در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی بوده است.

مواد و روش ها: نانو ذرات مگنتیت تثبیت شده با روش Co-precipitation سنتز گردید، برای تعیین ویژگی - های نانوذرات مگنتیت تثبیت شده تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه پراش نگار اشعه X (XRD) استفاده شد. تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت یون فلزی بر کارایی حذف کروم شش و مدل سازی سینتیک و ایزوترم جذب در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

یافته های پژوهش: مطالعات XRD بیانگر تولید کریستال های Fe_3O_4 خالص بود، تصویر SEM از نانوذرات تولیدی نشان داد که متوسط قطر این ذرات ۴۰-۵۰ نانومتر بود. نتایج نشان داد که حداکثر جذب کروم شش در pH=۲ و زمان تعادل ۶۰ دقیقه به دست آمد. فرایند جذب از مدل سینتیک درجه دوم کاذب نوع یک تبعیت کرده و داده های جذب با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری داشت. حداکثر ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت تثبیت شده توسط مدل لانگمویر برای کروم شش ۲۴/۹ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

بحث و نتیجه گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذرات مگنتیت تثبیت شده می تواند به عنوان جاذبی مؤثر جهت حذف کروم شش از منابع آب آلوده به کار رود. هم چنین نتایج نشان داد که نانوذرات تثبیت شده نسبت به تثبیت نشده ظرفیت جذب بهتر، خاصیت پراکندگی و مغناطیسی و جداسازی بهتری دارد بنا بر این از نظر اقتصادی به صرفه تر خواهد بود.

واژه های کلیدی: نانوذرات مگنتیت، سینتیک، ایزوترم، آزمایش ناپیوسته، کروم شش ظرفیتی

* نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بندر شاپور اهواز

Email: baboliz87@gmail.com

مقدمه

فلزات سنگین از جمله منابع آلاینده آب، می باشند و از آن جهت که قابلیت تفکیک به ترکیبات با درجه سمیت کمتر را ندارند و در محیط تجمع یافته و بسیار خطرناک هستند، (۱). کروم از طریق تخلیه فاضلاب های صنایع دباغی، نساجی، آبکاری فلزات، پرداخت فلز، رنگرزی، تولید نیشکر، کارخانه های شیمیایی، تصفیه سنگ معدن و مواد نفتی، تولید رنگ و... به منابع آب وارد می شود، (۲،۳،۴). کروم در طبیعت در حالت های اکسیداسیون Cr^{6+} و Cr^{3+} وجود دارد، (۵)، و حضور عمده کروم در محلول های آبی به شکل آنیون های کرومات و دی کرومات می باشد، (۴،۶). حداکثر مجاز Cr^{6+} و Cr^{3+} در آب آشامیدنی به ترتیب ۵ و ۰/۰۵ میلی گرم در لیتر است، (۷). در سیستم های بیولوژیکی، $Cr(VI)$ در نتیجه شرایط اکسیداسیون قوی ایجاد می شود و به دلیل خاصیت اکسیده شدن، اثرات سمی قوی دارد. هم چنین دارای سمیت بالا و تحرک زیاد بوده و بسیار ناپایدار است، ولی $Cr(III)$ یک میکرو مغذی اساسی برای بسیاری از موجودات زنده است و نسبت به $Cr(VI)$ سمیت و حلالیت کمتری دارد و حلالیت هیدروکسیدی آن کاهش می یابد. (۵،۸،۹،۱۰)

جذب سطحی توسط نانوذرات فلزی یک تکنولوژی سازگار با محیط زیست است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی های آلی و یون های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است، (۷،۸،۹،۱۰،۱۱،۱۲،۱۳،۱۴). نانو تکنولوژی پدیده ای نو بوده و نانوذرات به دلیل دارا بودن سطح تماس بالا، خاصیت واکنش پذیری بالا و پتانسیل کاتالیتیکی، جذب بسیار عالی برای کاربرد در تصفیه آب و فاضلاب می باشند. در سال های اخیر کاربرد نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) در زمینه تصفیه زیستی و شیمیایی فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است. نانوذرات مگنتیت علاوه بر دارا بودن قدرت جذب بالا دارای مزیت جداسازی آسان توسط یک میدان مغناطیسی قوی است که از نقطه نظر بازیافت و استفاده مجدد مفید می باشد. (۵،۱۳،۱۴)

از آن جایی که نانوذرات در محیط های آبی تمایل به کلوخه ای شدن (تجمع) دارند، به این دلیل بازدهی نانوذرات برای حذف آلاینده ها کاهش می یابد که برای رفع این مسئله و مناسب کردن اندازه و همین طور افزایش بازدهی نانوذرات، روش هایی از قبیل استفاده از پوشش نانوذرات توسعه داده شد، که به عنوان پراکنده کننده یا تثبیت کننده به کار برده می شوند، (۴،۵). طبق مطالعات

مختلف موادی که به عنوان تثبیت کننده (اصلاح کننده سطحی) برای نانوذرات مگنتیت به کار برده شده و باعث افزایش راندمان و ظرفیت جذب برای $Cr(VI)$ شده است عبارتند از: کیتوزان که یک پلیمر طبیعی با ظرفیت جذب بالا برای یون های فلزی سنگین بوده و باعث جداسازی کامل Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Cr^{6+} خواهد شد، (۴،۶،۱۵)، استفاده از نانوذرات صفر ظرفیتی Fe که اثبات شده یک کاهنده قوی و ارزان برای $Cr(VI)$ می باشد، (۸،۹)، پوشش $CaCO_3$ روی مگنتیت که برای حذف $Cr(VI)$ و جذب سطحی $Cr(III)$ از محلول های آبی استفاده شده است، (۱۰)، تولید نانوذرات مگنتیت با اندازه کنترل شده در حضور پلی الکترولیت ها و استفاده از آن برای حذف فلزات سنگین، (۱۳)، و همین طور پوشش نشاسته روی نانوذرات Fe_3O_4 که از این ترکیب برای حذف فلزات سنگین استفاده شده است، (۱۶). در این مطالعه از تفاله چای که یک ماده زائد دور ریز است به منظور یک ماده پوششی برای نانوذرات مگنتیت استفاده شد. تفاله چای یک ماده آلی و دوست دار محیط زیست بوده که دارای گروه های عاملی فراوان بوده و به طور فراوان در دسترس می باشد. هدف از انجام این مطالعه بررسی استفاده از جاذب بر پایه نانو ذره مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای برای حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی می باشد.

مواد و روش ها

تمامی مواد شیمیایی استفاده شده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شد. برای تهیه نمونه سنتتیک کروم شش ظرفیتی، محلول mg/L ۱۰۰۰ $K_2Cr_2O_7$ تهیه شد و تمامی رقت های مورد نیاز برای انجام مراحل مختلف کار از این محلول تهیه شد. در کلیه مراحل کار جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ مولار استفاده شد. تصاویر نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل XL30 ساخت شرکت Philips کشور هلند تهیه و خلوص نانوذرات تولیدی توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Xpert ساخت شرکت Philips ($CuK = 0.9$, Radiation, $\lambda = 1.784056$ A) امپراژ ۲۰۰ میلی آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلوولت مشخص گردید.

سنتز نانوذرات

برای تهیه نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای از روش سای و همکاران (۲۰۰۴) استفاده شد، (۱۳). در این روش ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول آبی $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۵ گرم در لیتر آهن) به ۵۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۱

سنجی با کاربرد اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. به منظور بررسی تولید کروم سه ظرفیتی و تأثیر آن در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی، مقدار کروم کل محلول بعد از جذب و جداسازی جاذب، توسط روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی (AAS) شعله ای اندازه گیری شد و از تفاضل مقدار کروم کل از کروم شش ظرفیتی، مقدار کروم سه تشکیل شده تعیین گردید. (۱۷)

برای محاسبه بازده جذب مگنتیت تثبیت شده از رابطه (۱) و ظرفیت جذب آن از رابطه (۲) استفاده شد.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

که در آن R بازده جذب (درصد)، q_e مقدار یون جذب شده (میلی گرم بر گرم)، C_0 و C_e غلظت های اولیه و ثانویه یون فلز در محلول (میلی گرم بر لیتر)، m جرم جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) می باشد.

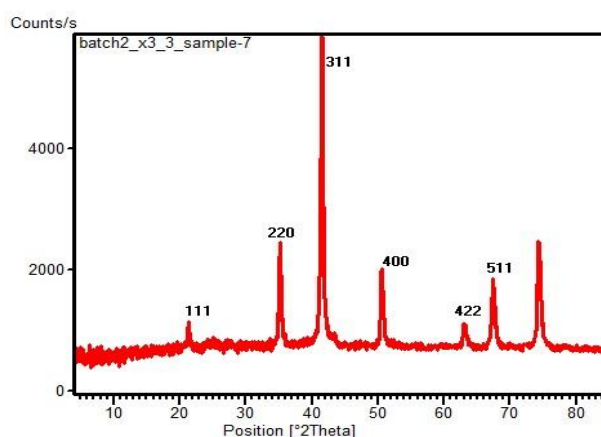
یافته های پژوهش

بر اساس تصاویر SEM گرفته شده از نانوذرات مگنتیت، مشخص شد که قطر متوسط ذرات بین ۴۰-۵۰ نانو متر می باشد که در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. همین طور تصویر XRD شکل شماره ۲ از نانوذرات و تطبیق آن با کارت استاندارد (01-PDF 2 Number, Fe₃O₄, 088-315, نشان داد که کریستال های خالص مگنتیت به خوبی سنتز شده و فاز دیگری موجود نمی باشد.

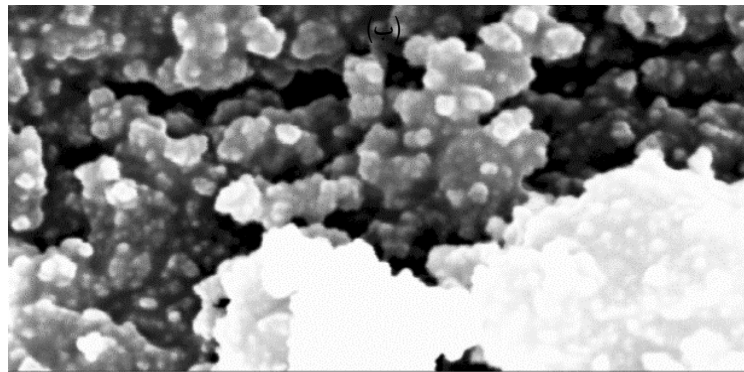
درصد وزنی حجمی تفاله چای اضافه و هم زمان تکان داده شده تا سوسپانسیون همگن مگنتیت-تفاله چای به دست آمد. سپس pH محیط با اضافه کردن محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم به بیش از ۱۲ رسانیده شد. مخلوط واکنش متعاقباً به مدت یک ساعت هم زده شد، سپس ذرات مگنتیت رسوب شده که دارای خاصیت مغناطیسی می باشد توسط میدان مغناطیسی ۱/۴ تسلا جداسازی و چندین بار با آب مقطر شستشو و به مدت ۲۴ ساعت در آن ۵۰ درجه سانتی گراد گذاشته تا کاملاً خشک شد.

آزمایش ها

آزمایش های جذب به صورت ناپیوسته و با استفاده از ۵۰ میلی لیتر محلول در ظرف ۱۵۰ میلی لیتری انجام گردید. عمل هم زدن با استفاده از هم زن دورانی با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه انجام گرفت. در این مطالعه پارامترهای مختلف از جمله pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه Cr(VI) مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه تأثیر pH محیط بر جذب Cr(VI) با غلظت ۱۰ mg/L در محدوده pH=۲-۸ بررسی شد. جهت مطالعه تأثیر مقدار جاذب بر جذب Cr(VI)، مقادیر مختلف جاذب در محدوده ۰/۵-۳ g/L مطالعه گردید. تعیین زمان تعادل و سینتیک جذب در محدوده زمانی ۲ دقیقه تا ۲۴۰ دقیقه مطالعه گردید. تعیین تأثیر غلظت اولیه کروم در محدوده ۵-۵۰ mg/L بر جذب آن در pH، مقدار جاذب و زمان تماس بهینه مراحل قبل و دمای ثابت انجام گرفت. برای جداسازی تفاله چای حاوی نانوذرات مگنتیت، از آهن ربای با میدان مغناطیسی ۱/۴ تسلا استفاده شد و سپس غلظت کروم ۶ ظرفیتی باقی مانده آن از روش رنگ



شکل شماره ۱. تصویر XRD مربوط به نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای

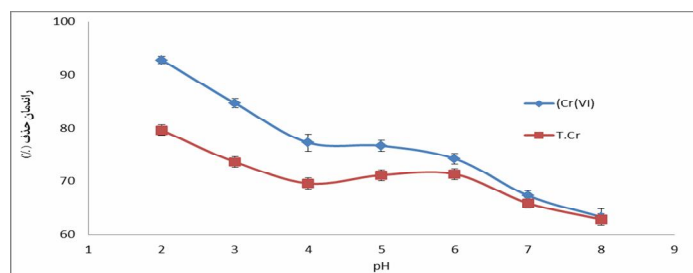


شکل شماره ۲. تصویر SEM مربوط به نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای

تأثیر pH بر میزان جذب Cr(VI)

نمودار شماره ۱ نشان دهنده تأثیر pH بر جذب Cr(VI) توسط نانو ذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای می باشد. همان طور که مشاهده می گردد حداکثر جذب Cr(VI)

توسط نانو ذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای در pH=۲ می باشد. نتایج نشان داد در pH=۲ مقداری کروم(III) تشکیل می گردد اما با افزایش pH مقدار تشکیل کروم(III) کاهش می یابد.

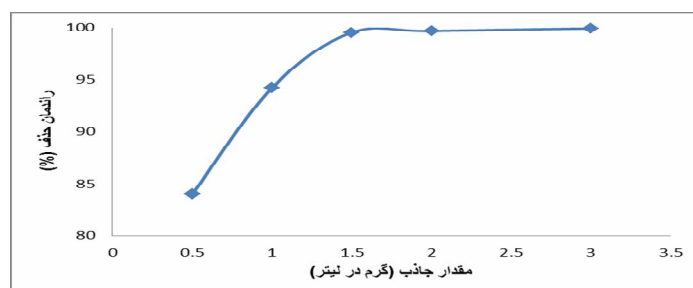


نمودار شماره ۱. تأثیر pH بر جذب Cr(VI) (غلظت اولیه کروم ۱۰ mg/L، زمان تماس ۱۲۰ min، مقدار جاذب ۱ g/L)

تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب Cr(VI)

نمودار شماره ۲ تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای را نشان می دهد. این نمودار نشان دهنده افزایش

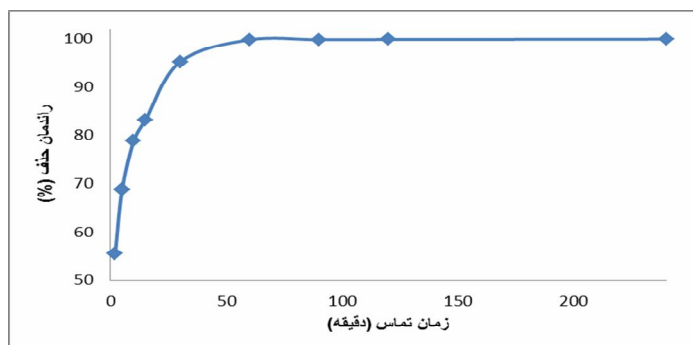
راندمان حذف Cr(VI) از ۸۴ درصد تا ۹۹/۵ درصد برای مقادیر جاذب ۰/۵g/L تا ۱/۵g/L می باشد که با افزایش مقدار جاذب بیشتر از ۱/۵g/L راندمان جذب تقریباً ثابت ماند.



نمودار شماره ۲. تأثیر مقدار جاذب بر جذب Cr(VI) (غلظت کروم ۱۰ mg/L، pH=۲، زمان تماس ۱۲۰ min)

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب Cr(VI)

نمودار شماره ۳ تأثیر زمان تماس بر میزان جذب تعادلی یون Cr(VI) با استفاده از نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود کارایی حذف با افزایش زمان تماس افزایش می یابد.

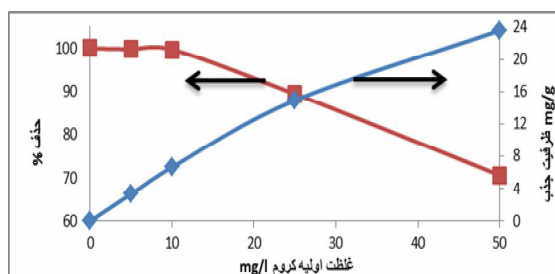


نمودار شماره ۳. تأثیر زمان تماس بر جذب Cr(VI) (غلظت اولیه کروم ۱۰ mg/L، pH=۲، مقدار جاذب ۱/۵ g/L)

نتیجه رسید که هر چه غلظت اولیه Cr(VI) افزایش یابد ظرفیت جذب آن توسط جاذب افزایش می یابد و از طرفی با افزایش غلظت Cr(VI) راندمان جذب کاهش می یابد.

تأثیر غلظت اولیه Cr(VI) بر میزان جذب آن

نمودار شماره ۴ تأثیر غلظت اولیه Cr(VI) را بر میزان جذب تعادلی آن با استفاده از نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای نشان می دهد. با توجه به نمودار می توان به این



نمودار شماره ۴. تأثیر غلظت اولیه Cr(VI) بر جذب آن توسط نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای (pH=۲، مقدار جاذب ۱/۵ g/L، زمان تماس ۶۰ min)

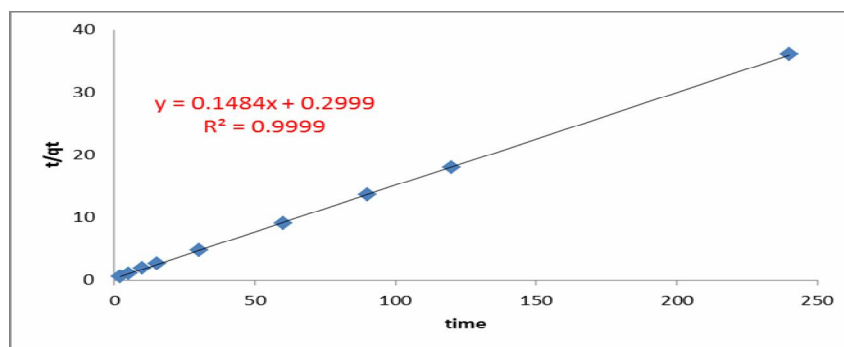
سینتیک جذب Cr(VI)

به منظور تعیین زمان تعادل جذب در ۹ ظرف مقدار ۰/۰۷۵ گرم جاذب ریخته و ۵۰ میلی لیتر محلول کروم شش با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد. pH محلول ها با توجه به نتایج به دست آمده از مرحله تعیین pH بهینه، روی ۲ تنظیم گردید. محلول ها در مدت زمان های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه بر روی هم زن با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه قرار گرفتند.

سپس غلظت کروم شش باقی مانده در محلول با روش رنگ سنجی اندازه گیری شد. (۱۵) برای توصیف سینتیک جذب کروم شش به نانوذرات مگنتیت تثبیت شده، مدل های سینتیک مرتبه اول کاذب و مرتبه دوم کاذب نوع ۱-۴ مورد استفاده قرار گرفت. ولی در این جا فقط مدلی ارائه شد که بیش از بقیه با داده های آزمایشگاهی هم خوانی داشتند. نمودار مربوط به این مدل سینتیکی در ادامه نشان داده شده است. (نمودار شماره ۵)

دقیقه به تعادل رسیده است و سینتیک جذب در این مطالعه به خوبی از مدل درجه دوم کاذب نوع ۱ پیروی کرد. ($R^2=0.9999$)

پارامترهای مدل های سینتیک جذب در جدول شماره ۱ ارائه شده است. نتایج نشان دهنده سرعت بالای جذب بود به طوری که بعد از ۶۰



نمودار شماره ۵. تحلیل سینتیک جذب درجه دوم کاذب نوع یک کروم شش بر روی نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای

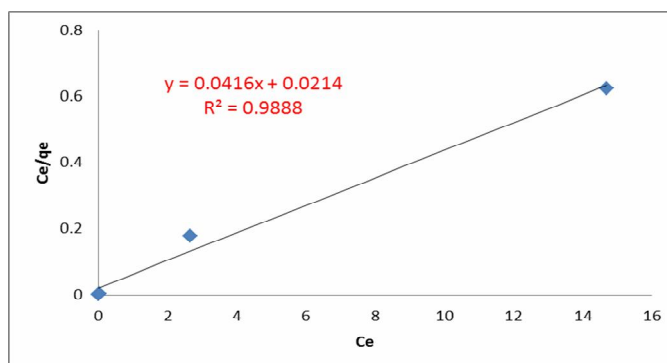
جدول شماره ۱. ضرایب مدل های سینتیک جذب

درجه دوم کاذب نوع ۱			درجه دوم کاذب			درجه اول کاذب		مدل سینتیک
R^2	$q_e \text{ exp.}$ (mg/g)	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	$q_e \text{ cal.}$ (mg/g)	K^0 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	$q_e \text{ cal.}$ (mg/g)	ضرایب
۰/۹۹	۶/۶۵	۰/۰۷۳۴	۰/۹۱۸	۵/۹	۰/۱۱	۰/۹۹	۳/۲۷	مقادیر

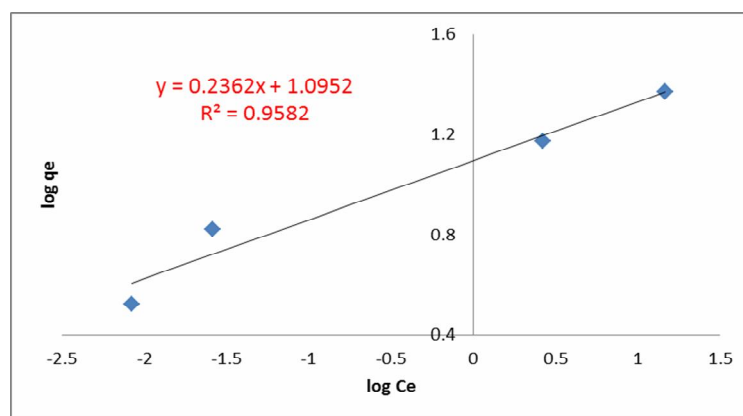
داده شده است. جدول شماره ۲ نیز پارامترهای مربوط به مدل های ایزوترم را نشان می دهد. برای جذب کروم توسط نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای، مدل لانگمویر در مقایسه با مدل ایزوترم فروندلیچ تطابق بهتری با داده های آزمایشگاهی داشته است. ($R^2=0.9888$) مطابق نتایج به دست آمده از مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب Cr(VI) با استفاده از نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای $24/9 \text{ mg/g}$ می باشد.

تعیین مدل ایزوترم جذب Cr(VI)

0.075 g از جاذب به 50 mL محلول کروم شش با غلظت $5-50 \text{ mg/L}$ اضافه شد و pH محلول ها روی ۲ تنظیم گردید. محلول ها به مدت ۶۰ دقیقه (زمان تعادل به دست آمده از آزمایش سینتیک) بر روی هم زن با 350 دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس غلظت کروم باقی مانده در محلول ها با روش قبلی اندازه گیری شد ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب Cr(VI) با استفاده از نانوذرات مگنتیت- تفاله چای در نمودار شماره ۶ و ۷ نشان



نمودار شماره ۶. تحلیل ایزوترم تعادلی جذب کروم شش بر روی نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای (مدل لانگمویر)



نمودار شماره ۷. تحلیل ایزوترم تعادلی جذب کروم شش بر روی نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای (مدل فروندلیچ)

جدول شماره ۲. ضرایب مدل های ایزوترم جذب

فروندلیچ		لانگمویر			مدل ایزوترم	
n	k_f (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2
۴/۲۳	۱۲/۳	۰/۹۵۸	۲۴/۹	۱/۹۴	۰/۰۴۹	۰/۹۸۸۸
						ضرایب
						مقادیر

در مطالعات جذب کروم، تأثیر pH بر روی جذب یک عامل بسیار مهم می باشد. نتایج آزمایش ها، نشان دهنده حداکثر راندمان حذف Cr(VI) توسط نانوذرات تثبیت شده با تفاله چای در pH=۲ می باشد. (نمودار شماره ۱) در pH اسیدی، سطح ذرات بار مثبت دارد و نیروی الکترواستاتیک بین بار مثبت سطح جاذب و بار منفی گونه های غالب Cr(VI) از قبیل $Cr_2O_7^-$ و $HCrO_4^{2-}$ باعث جذب می شود. pH_{ZPC} نانوذرات مگنتیت تثبیت شده برابر با ۶/۰۲ بوده، که سطح نانوذرات مگنتیت در pH کمتر از آن بار مثبت دارد و جذب مطلوب گونه های آنیونی رخ می دهد و بار منفی و جذب کاتیونی در pH بالاتر از pH_{ZPC} رخ می دهد. (۴،۲۰). در دیگر مطالعات بیان شده است که حذف Cr(VI) در محیط های اسیدی بسیار سریع تر و بیشتر از محیط های خنثی و قلیایی می باشد. (۱۹). نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه یوان و همکاران (۲۰۰۹)، Chowdhury و همکاران (۲۰۱۰) که به ترتیب از مگنتیت اصلاح شده با مونت موری لونیت و مگنتیت به تنهایی برای حذف Cr(VI) در شرایط اسیدی استفاده کرده اند، مشابه می باشد. (۴،۲۰). هر چه زمان تماس در فرایند جذب کمتر و سرعت واکنش بالاتر باشد حجم واحدهای فرایندی کمتر و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر می باشد. از این رو زمان تعادل یک پارامتر مهم در جذب می باشد. نتایج مرحله تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون Cr(VI) نشان

بحث و نتیجه گیری

تصاویر XRD (شکل شماره ۱) و SEM (شکل شماره ۲) به خوبی نشان دهنده تشکیل نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای می باشد. پوشش نانوذرات مگنتیت توسط تفاله چای به منظور جلوگیری از تجمع نانوذرات صورت گرفت تا ظرفیت جذب جاذب افزایش یابد و اندازه ذرات توزیع یکنواخت تری داشته باشد، نتایج این مطالعه نشان دهنده تأثیر مثبت تفاله چای بر ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت تفاله چای نسبت به نانوذرات مگنتیت به تنهایی بود. به طوری که آزمایش جذب در شرایط یکسان و تعادلی از قبیل pH=۲، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۱۰ mg/L، مقدار جاذب ۱/۵ گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه، صورت گرفت و نشان داد که ظرفیت جذب جاذب تثبیت شده حدود ۶ برابر جاذب تثبیت نشده است. دلیل افزایش ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت تثبیت شده نسبت به تثبیت نشده این است که در اثر پوشش، ذرات پراکندگی بهتری داشته و در نهایت سطح تماس بیشتری برای جذب کروم در دسترس بوده و ظرفیت جذب افزایش می یابد. این نتایج با نتایج یوان و همکاران (۲۰۰۹) و زانگ و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت داشت. نتایج هر دو مطالعه حاکی از آن بود که نانو ذره مگنتیت تثبیت شده به ترتیب توسط مونت موری لونیت و نشاسته تأثیر بیشتری نسبت به دیگر نانوذرات برای جذب آلاینده داشته اند. (۴،۱۸)

اگر مقدار $R_L > 1$ باشد استفاده از مدل نامناسب، اگر $R_L = 1$ باشد استفاده از حالت خطی مدل مناسب بوده، اگر $R_L < 1$ باشد استفاده از مدل نامناسب و اگر $R_L = 0$ باشد مدل ناکارآمد است، (۱۶). در این مطالعه مقدار R_L برابر با ۰/۰۴۹ بود که نشان دهنده جذب مناسب کروم شش ظرفیتی بر روی سطح نانوذرات می باشد. در هر دو مطالعه ای که توسط یوان و همکاران (۲۰۱۰) و ایبو و همکاران (۲۰۱۱) انجام شد جذب Cr توسط جاذب مگنتیت از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی نمود. (۵،۲۴)

بر اساس نتایج به دست آمده از این پژوهش می توان نتیجه گرفت که راندمان حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای بهتر از نانوذرات مگنتیت تثبیت نشده می باشد و دلیل آن جلوگیری از به هم چسبیدگی ذرات و افزایش سطح تماس جاذب و در نهایت افزایش ظرفیت جذب و راندمان حذف نانوذرات به دلیل تثبیت و پوشش آن ها می باشد. همین طور مشخص شد که pH محلول تأثیر زیادی بر راندمان حذف دارد. در آزمایش های ناپیوسته، بهترین شرایط برای حذف کروم شش با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و ۱/۵ گرم جاذب نانوذره مگنتیت تثبیت شده، زمان تعادل برابر ۶۰ دقیقه و pH برابر ۲ به دست آمد. نتایج به دست آمده از آزمایش های جذب سینتیک با مدل درجه دوم کاذب نوع یک مطابقت بیشتری داشت. مدل ایزوترم لانگمویر در مقایسه با مدل فروندلیچ، با داده ها هم خوانی بیشتری داشت که نشان دهنده یکنواخت بودن سطح جاذب مگنتیت تثبیت شده می باشد. نتایج بیانگر کارآمد بودن نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای است که خود یک ماده طبیعی و سازگار با محیط زیست می باشد. نانوذرات مگنتیت در کنار مزایایی از قبیل غیر سمی بودن، سادگی و هزینه کم تولید به دلیل جداسازی آسان با میدان مغناطیسی نسبت به دیگر جاذب های معدنی و آلی، راندمان خوبی در حذف کروم از بستر های آبی دارد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد خانم زینب بابلی می باشد، اعتبار مالی این پروژه در قالب طرح تحقیقاتی شماره ETRC-9105 توسط دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز تأمین گردیده که نویسندگان مقاله مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را از مسئولین دست اندرکار این دانشگاه، اعلام می دارند.

دهنده این است که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف افزایش می یابد تا جایی که با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف ثابت بماند. (نمودار شماره ۲) دلیل این امر، افزایش مساحت سطحی و تعداد مکان های قابل دسترس برای جذب یون می باشد، (۲۱) که در اکثر مطالعات جذب، به این موضوع اشاره و بیان شده است، (۲۰،۲۲). مطالعه Wu و همکاران (۲۰۰۹) و یوان و همکاران (۲۰۱۰) هر دو نشان دهنده زمان تعادل ۶۰ دقیقه برای حذف Cr(VI) از محیط های آبی توسط نانوذرات مگنتیت بود. با افزایش غلظت اولیه کروم شش راندمان حذف آن کاهش می یابد. (نمودار شماره ۴) و می توان این گونه توضیح داد که به دلیل محدودیت محل های جذب جاذب و اشباع شدن آن در غلظت های بالای یون های فلزی، راندمان حذف کاهش می یابد. (۲۰،۲۱)

سینتیک جذب برای درک بهتر دینامیک جذب یون های فلزی روی سطح جاذب و پیدا کردن مدلی جهت برآورد میزان جذب با زمان، مورد بررسی قرار می گیرد. در این پژوهش سینتیک جذب کروم توسط نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با تفاله چای از مدل سینتیک درجه دوم کاذب پیروی کرد که نشانگر جذب شیمیایی بین جاذب و جذب شونده است، (۴). وانگ و همکاران (۲۰۱۱) جذب فلز سنگین Cu(II) در محلول های آبی توسط نانو ذره مگنتیت را بررسی کردند، سینتیک جذب از معادلات درجه دوم کاذب تبعیت نمود، (۲۳). ایبو و همکاران (۲۰۱۱)، جذب Cr و As توسط رزین کیتوزان مگنتیت اصلاح شده (CAGS) را مورد بررسی قرار دادند و سینتیک جذب از واکنش های درجه دوم کاذب تبعیت نمود. (۲۴)

داده های آزمایشگاهی جذب کروم شش در این پژوهش به خوبی از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی کرد. ($R^2 = 0.9888$) در مدل لانگمویر فرض می شود که مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب یکنواخت بوده و همگی دارای قدرت جذب یکسان هستند. در نتیجه ضخامت لایه جاذب در تمام نقاط سطح یکسان بوده و برابر با یک لایه از مولکول جذب شونده خواهد بود. برای بررسی تمایل جاذب به جذب ماده جذب شونده از ضریب R_L استفاده می شود:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (3)$$

مقدار C_0 غلظت اولیه محلول است.

References

- 1-Belay AA. Impacts of Chromium from tannery effluent and evaluation of alternative treatment options. *J Environ Protect* 2010;0 1:53-8.
- 2-Li H, Bi SH, Liu L, Dong W, Wang X. Separation and accumulation of Cu (II), Zn (II) and Cr (VI) from aqueous solution by magnetite chitosan modified with diethylenetriamine. *Desalination* 2011; 1079:1-8.
- 3-Donmez G, Zumriye A. Removal of chromium (VI) from saline wastewater by *Dunaliella* species process. *Biochemistry* 2002; 38:751-62.
- 4-Yuan P, Fan M, Yang D, He H, Liu D, Yuan A, et al. Montmorillonite -supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *J Hazardous Mat* 2009; 166:821-9.
- 5-Yuan P, Liu D, Fan M, Yang D, Zhu R, Ge F, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by the diatomite-supported/unsupported magnetite. *J Hazardous Mat* 2010; 73:614-21.
- 6-Elwake KZ. Removal of Cr (VI) from alkaline aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins. *Desalination* 2010; 250:105-12.
- 7-Dong J, Xu Z, Wang F. Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial effluents. *Appl Surface Sci* 2008; 254:3522-30.
- 8-Wu Y, Zhang J, Tong Y, Xu X. Chromium(VI) reduction in aqueous solutions by Fe₃O₄-Stabilized Fe⁰ nanoparticles. *J Hazardous Mat* 2009; 172:1640-5.
- 9-Coelho FS, Ardisson J, Moura FM, Lago R, Murad E, Fabris J. Potential application of highly reactive Fe⁰/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contamination. *Chemosphere* 2008; 71:90-6.
- 10-S.Doyel C, Kendelewicz TE, Brown JG. Inhibition of the reduction of Cr (VI) at the magnetite-water interface by calcium carbonate coating. *Appl Surface Sci* 2004; 230: 260-71.
- 11-Shafaei A, Ashtiani FZ, Kaghazchi T. Equilibrium studies of the sorption of Hg (II) ions onto chitosan. *J Chem Engin* 2007; 133:311-6.
- 12-Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Cd (II), Ni(II) and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41. *J Water Wastewater* 2010; 1:25-33.
- 13-Si S, kotal A, Mandal TK. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Chem Mater* 2004; 16:3489-96.
- 14-Babu K, Dhamodharan R. Synthesis of Polymer Grafted Magnetite Nano particle with the Highest Grafting Density via Controlled Radical Polymerization. *Nano scale Res Let* 2009; 4:1090-102.
- 15-American Society for Testing and Material (ASTM). Annual book of ASTM standards test methods for chromium in water ASTM. Philadelphia:USA; 2002.P. 168-73.
- 16-Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Engin J* 2010; 156:2-10.
- 17-Zhang M, Wang Y, Zhao D, Gang P. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nano scale zero-valent, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe₃O₄). *Chinese Scibull* 2010; 55:365-72.
- 18-Chowdhury SR, Yanful EK. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate of Removal. *J Environ Manag* 2010; 91:2238-47.
- 19-Aghakhani A, Mousavi SF, Mostafazadehfard B, Rostamian R, Seraje I. Application of some combined adsorbents to remove salinity parameters from drainage water. *Desalination* 2011; 275: 217-23 .
- 20-Jung Y, Choi J, Lee W. Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium. *Chemosphere* 2007; 68:1968-75.
- 21-Wilkin RT, Su C, Ford RG, Paul CJ. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zero-valent iron permeable reactive barrier. *J Environ Sci Technol* 2005; 39:4599-605.
- 22-Hong H, Jiang WT, Zhang X, Tie L, Li Z. Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite. *Appl Clay Sci* 2008; 42:292-9.
- 23-Wang XS, Zhu L, Lu HJ. Surface chemical properties and adsorption Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions. *Desalination* 2011; 276:154-60.

24-Abou EL-Reash YG, Otto M, Kenawy IM, Ouf AM. Adsorption of Cr (VI) and As (V) ions by modified magnetic chitosan

chelating resin. Int J Biol Macro Mol 2011; 2907:1-10.

Evaluating the Performance of Magnetic Nanoparticles stabilized by tea-waste in the removal of Cr⁺⁶ from aqueous solutions

Babaei AA^{1,2}, Baboli Z^{2*}, Ahmadi M^{1,2}, Jaafarzadeh N^{1,2}, Goudarzi G^{1,2}

Received: 31December, 2012 Accepted: 8June, 2013

Abstract

Introduction: Due to the toxicity and harmful effects, chromium is one of the most important contaminants in the surface waters, groundwater resources, soil, and sewage. The aim of this study was to synthesize the magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) stabilized by tea-waste and to evaluate their performance in the removal of Cr⁺⁶ from aqueous solutions.

Materials & Methods: Stabilized magnetite nanoparticles were synthesized using a coprecipitation method. Furthermore, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to determine properties of the produced and stabilized magnetite nanoparticles. The effects of pH, contact time, adsorbent dose and concentration of metal ions on the efficiency of Cr⁺⁶ removing, kinetic modeling and adsorption isotherm of Cr (VI) were investigated in the batch system.

Findings: XRD analysis showed the production of pure magnetite nanoparticles. In addition, the SEM results showed that the

average diameter of these particles was 40-50 nm. The results showed that the maximum adsorption of Cr⁺⁶ was obtained at pH 2 and contact time 60 minutes. The results showed that the adsorption followed the pseudo-second-order kinetic model, and adsorption data were fitted well by the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of the magnetite nanoparticles fixed by the Langmuir isotherm for Cr (VI) adsorption was found to be 24.9 mg/g.

Discussion & Conclusion: These results indicated that magnetite nanoparticles can be employed as an efficient adsorbent for removing chromium from contaminated water sources. The results also revealed that the fixed magnetite nanoparticles have a high adsorption capacity, as well as high dispersion, magnetic and separation properties. Therefore, they are cost-effective and efficient.

Keywords: Batch experiment, Cr (VI), isotherm, Kinetic, Magnetite nanoparticles

1.Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

2.Dept of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

(*Corresponding author)