

مروری بر روش‌های نوین تصفیه فاضلاب‌های آلوده به کروم (VI) در یک دهه گذشته

مریم اکبری بیناباج^۱، سید مصطفی نوعی^{۱*}، نوید رمضانیان^۲

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۲- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

پیام نگار: nowee@um.ac.ir

چکیده

در قرن حاضر، آلودگی شیمیایی آب‌ها به مشکلی جهانی تبدیل شده است. آلاینده‌هایی چون فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های زیست محیطی مهمی‌اند که در فاضلاب صنایع مختلفی یافت می‌شوند. از جمله فلزات سنگین که منجر به آلودگی فاضلاب‌های صنعتی می‌شود، می‌توان به کروم (VI) اشاره کرد. همراه با گسترش صنایع و افزایش این نوع فاضلاب‌ها، روش‌های متعددی برای حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به وجود آمده است. بنابراین، در این مطالعه روش‌های مختلف حذف کروم (VI) از فاضلاب‌های صنعتی بررسی شده و در برخی موارد نیز سازوکارهای حذف کروم (VI) و شرایط بهینه برای انجام فرایند مورد نظر شرح داده خواهد شد. همچنین، معایب و مزایای هر کدام از روش‌ها ذکر می‌شود تا با توجه به این اطلاعات، خواننده بتواند کاربردی‌ترین و موثرترین روش جداسازی را در شرایط مشابه انتخاب کند.

کلیدواژه‌ها: کروم (VI)، تصفیه، فاضلاب صنعتی، روش‌های حذف

۱- مقدمه

می‌شود [۲]. مثلاً کروم (VI) بسیار سمی و سرطان زاست در حالی که کروم (III) خطر کمتری دارد و حتی مقادیر خیلی کم آن می‌تواند به عنوان ماده مغذی در رژیم غذایی مصرف شود [۳،۴]. بنابر استاندارد جهانی، حداکثر غلظت مجاز برای کروم (III) و کروم (VI) در فاضلاب‌ها، به ترتیب، ۵ mg/L و ۰/۰۵ mg/L است [۵]. فاضلاب‌های آلوده به کروم (VI) از جمله خطرناک‌ترین فاضلاب‌ها به‌شمار می‌روند، زیرا کروم (VI) در محیط‌های آبی به صورت پایدار باقی می‌ماند و به علت حلالیت بالایی که دارد به سرعت به سایر مناطق منتقل می‌شود. در صورتی که این فلز از طریق فاضلاب‌های صنعتی وارد منابع آبی شود، می‌تواند مستقیم یا نامستقیم به بدن

در سال‌های اخیر، رشد سریع صنایع به افزایش آلودگی ناشی از فاضلاب‌های صنعتی انجامیده که بدون پاکسازی وارد محیط زیست می‌شوند. از جمله آلاینده‌های مهمی که آسیب‌های جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد آورند، می‌توان به فلزات سنگین اشاره کرد. به طور کلی، فلز سنگین به عنصری می‌گویند که چگالی آن بیش از 4g/cm^3 باشد [۱]. کروم یکی از این فلزات سنگین، با حالت‌های اکسایش مختلفی است که از بین آن‌ها تنها کروم (III) و کروم (VI) پایدارند. حالات اکسایش مختلف کروم خواص مختلفی به این فلز داده‌اند که منجر به تغییر درجه سمیت و خواص شیمیایی آن

استفاده از ستون‌های جذبی افزایش ارتفاع ستون موجب افزایش بازدهی فرایندهای جذبی می‌شود [۷، ۸]. در این فرایندها می‌توان از جاذب‌های مختلفی استفاده کرد که در قسمت‌های بعدی به تعدادی از آن‌ها اشاره خواهد شد.

۲-۱-۱ لیمونیت^۱

لیمونیت یک ماده معدنی است که از مخلوط ترکیباتی چون هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و ژئوتیت ($\alpha\text{-FeOOH}$) تشکیل می‌شود و می‌تواند به عنوان جاذبی موثر در حذف کروم (VI) به کار رود. هنگام استفاده از لیمونیت به عنوان جاذب، کروم (VI) روی جاذب رسوب می‌کند و از محلول جدا می‌شود و یا به کروم (III) کاهش می‌یابد و در محلول باقی می‌ماند. حذف کروم (VI) توسط این جاذب در مقادیر pH اسیدی افزایش می‌یابد. البته، از آنجا که با تشکیل رسوبهای حاصل از کروم (VI) روی سطح جاذب، سطح تماس موثر آن کاهش می‌یابد، بهتر است از جاذب با اندازه ذرات کوچکتر که دارای سطوح تماس بالاتری اند استفاده شود تا ظرفیت جذب افزایش یابد. همچنین، هنگام استفاده از این جاذب فرایندهای کاهشی کروم (VI) به کروم (III) از آزاد سازی آهن دو ظرفیتی از سطوح جاذب ناشی می‌شوند [۹].

۲-۱-۲ بوکسیت

از جمله مواد معدنی دیگر که در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی به کار می‌رود، می‌توان به بوکسیت اشاره کرد. این ماده به طور گسترده برای تولید آلومینا استفاده می‌شود. برای افزایش بازدهی واکنش‌های جذبی کروم توسط بوکسیت، می‌توان از فرایندهای گرمادهی استفاده کرد که در دمای بالا انجام می‌شود. در این نوع عملیات طی خروج مولکول‌های آب و مواد فرار از خلل و فرج جاذب، سطح تماس موثر آن افزایش می‌یابد، مقادیر بیشتری از کروم (VI) را از محلول آلوده حذف می‌کند [۱۰]. همچنین، بیشترین میزان حذف کروم (VI) توسط بوکسیت در مقادیر pH اسیدی رخ می‌دهد، زیرا در این محیط سطح بوکسیت پروتون دار شده و تمایل بیشتری به جذب HCrO_4^- (گونه غالب کروم (VI) در محیط اسیدی) پیدا می‌کند [۱۱].

انسان راه یابد و در نتیجه به سیستم‌های عصبی، کبد و کلیه‌ها آسیب‌های جدی وارد آورد. از آنجایی که ورود این آلاینده‌ها به محیط زیست و شبکه‌های آب رسانی برای سلامت موجودات زنده تهدیدی محسوب می‌شود، قوانین و مقررات جهانی روز به روز سخت‌گیرانه‌تر می‌شوند و یافتن روش‌هایی موثر برای حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی همچنان به عنوان مساله ای مهم تلقی می‌شود. از جمله روش‌های مرسوم تصفیه فاضلاب‌های صنعتی می‌توان به فرایندهای جذب سطحی، بهره‌گیری از فناوری نانو، استخراج، صافش غشایی، رزین‌های تبادل یونی، روش‌های زیستی، ترسیب، فرایندهای الکتروشیمیایی و فرایندهای فتوکاتالیستی اشاره کرد. البته، با وجود به کارگیری این روش‌ها، همچنان مشکلاتی در جهت انتخاب روش مناسب برای انجام فرایند تصفیه وجود دارد. بنابراین، هدف این مطالعه بررسی و مقایسه روش‌های جدید حذف کروم (VI) از فاضلاب‌های صنعتی در یک دهه اخیر به شمار می‌آید.

۲-۲ روش‌های تصفیه فاضلاب‌های آلوده

۲-۱-۲ جذب سطحی

فرایند جذب سطحی یکی از روش‌های مرسوم تصفیه فاضلاب است که به علت مزایای بسیار، از پرکاربردترین روش‌ها محسوب می‌شود. از جمله مزایای این روش می‌توان به انعطاف پذیری و آسانی انجام فرایند، هزینه پایین عملیاتی، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی و جلوگیری از تشکیل آلاینده‌های فرعی دیگر اشاره کرد. در عملیات جذب سطحی، ابتدا یک جز از فاز مایع به سطح جامد منتقل می‌شود و سپس به کمک نیروهای فیزیکی یا شیمیایی به سطح آن متصل می‌شود. در فرایندهای جذب سطحی و برای جذب کروم (VI) توسط اکثر جاذب‌ها، با توجه به محدوده pH محیط، دو سازوکار عمده به وجود می‌آید:

الف. گونه‌های کروم (VI) جذب سطح داخلی جاذب می‌شوند. در محدوده pH اسیدی، کروم (VI) در حضور یک کاهنده به کروم (III) تبدیل می‌شود که می‌تواند به سطح خارجی جاذب جذب شود [۶].

به منظور تصفیه حجم بالایی از فاضلاب‌ها، می‌توان از جاذب‌ها در ستون‌های جذب (ستون‌های با بستر ثابت و یا ستون‌های پرشده) برای انجام فرایندهای مداوم بهره گرفت. باید گفت که در صورت

1. Lemonite

۲-۱-۳ مونت‌موریلونیت^۱

مونت‌موریلونیت نوعی ماده معدنی دارای سطح تماس و ظرفیت تبادل یونی بسیار بالاست و می‌توان از آن به عنوان جاذب کروم (VI) از محیط‌های آبی استفاده کرد. برای افزایش خواص جذبی مونت‌موریلونیت در حذف کروم (VI)، می‌توان از فرایند اصلاح آن با دودسیل آمین استفاده کرد. جذب کروم (VI) توسط سدیم مونت‌موریلونیت اصلاح شده، ناشی از برهم کنش الکتروستاتیکی بین آنیون‌های هیدروژن اوکسو کرومات (VI) با دودسیل آمین‌های پروتون دار شده و سطوح جاذب است. مزیت عمده این جاذب، علاوه بر ظرفیت جذبی بالا قابلیت آن در بازیابی توسط NaOH است. فرایند جذب کروم (VI) توسط این جاذب در مقادیر pH اسیدی افزایش می‌یابد [۱۲].

۲-۱-۴ گرافن

جاذب‌هایی که از عنصر کربن تشکیل شده‌اند، قادر به جذب مقادیر درخور توجهی فلزات سنگین‌اند. گرافن از جمله این مواد است و ساختاری دو بعدی دارد. برای بالا بردن ظرفیت جذبی گرافن در جذب کروم (VI) می‌توان از فرایند عمل آوری آن توسط CTAB (ستیل تری متیل آمونیم برمید) بهره گرفت. در طی این فرایند، گروه‌های CTAB و گروه‌های عاملی موجود در گرافن همچون گروه‌های OH و گروه‌های COOH، موجب جذب بهتر کروم (VI) توسط گرافن-CTAB می‌شوند. همچنین، گرافن اکسید که از مشتقات گرافن است به علت داشتن گروه‌های عاملی مختلف از قابلیت جذب بالاتری نسبت به گرافن برخوردار است. آزمایش‌های جذبی توسط گرافن نیز در مقادیر pH اسیدی عملکرد بهتری دارند. در مقادیر بالاتر pH، به دلیل منفی شدن بار سطحی جاذب، تمایل آن‌ها برای جذب آنیون‌های هیدروژن کرومات کاهش می‌یابد [۱۳]. همچنین، بازیابی مجدد این جاذب توسط آمونیم هیدروکسید امکان پذیر است. برای توصیف نتایج آزمایشگاهی حاصل از فرایندهای جذبی توسط گرافن نیز ایزوترم لانگمویر، مدل مناسبی به‌شمار می‌آید [۱۴].

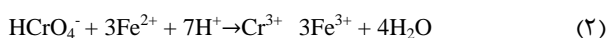
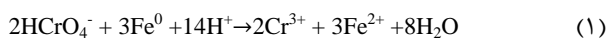
۲-۱-۵ ترکیبات سل-ژل هیدرو تالسیت

هیدرو تالسیت‌ها (HLCs) دارای ساختار مولکولی

1. Montmorillonite

۲-۱-۶ آهن با ظرفیت صفر

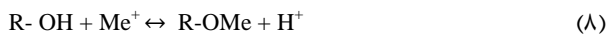
برای حذف سریع آلاینده‌هایی چون فلزات سنگین از محیط‌های آبی، می‌توان از آهن با ظرفیت صفر بهره گرفت که واکنش پذیری آن با استفاده از یک لیگاند افزایش یافته باشد. در این فرایند ها، واکنش کاهش کروم (VI) به کروم (III) به کمک لیگاند انجام می‌شود. در صورت استفاده از لیگاندی چون نمک اوگزالات^۲ کمپلکس‌هایی مانند Fe(C2O4) ایجاد می‌شوند که سرعت واکنش‌های کاهش کروم (VI) به کروم (III) را سه برابر می‌کنند و با تغییر آهنگ تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به بهبود فرایندهای حذفی منجر می‌شوند. در محدوده pH اسیدی، فرایند حذف کروم (VI) افزایش می‌یابد و طبق واکنش‌های (۱) تا (۴) انجام می‌شود.



2. Oxalate

۲-۱-۸ زغال سنگ

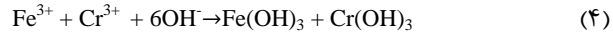
زغال سنگ ماده‌ای طبیعی حاوی مواد آلی بسیاری است. مواد آلی طبیعی با توجه به تاثیرات زیادی که بر پدیده‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی دارند، از نقش عمده‌ای در طبیعت برخوردارند. مثلاً حضور این مواد در خاک باعث پایداری توده‌های متراکم خاک می‌شود و خاصیت تبادل کاتیونی آن را افزایش می‌دهند. به علاوه، این مواد مکان‌های مناسبی برای جذب فلزات محسوب می‌شوند و می‌توان از آن‌ها برای حذف فلزات سنگین، از جمله کروم (VI) در محیط‌های آبی استفاده کرد [۱۹]. همچنین، زغال سنگ قهوه ای نیز جاذب مناسبی برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی محسوب می‌شود. زغال سنگ قهوه‌ای، یک ترکیب پلی‌الکترولیتی آلی با حلقه‌های آروماتیکی است که گروه‌های -OH و -COOH- بسیاری به آن متصل‌اند. این گروه‌ها بنابر واکنش‌های (۷) و (۸) در فرایندهای تبادل یونی مشارکت می‌کنند:



در واقع، گروه‌های عاملی موجود در زغال سنگ قهوه ای مکان مناسبی برای واکنش با فلزات سنگین محسوب می‌شوند و به علت برخورداری از خاصیت قطبی، ظرفیت جذبی بسیار بالایی دارند. فرایندهای جذبی کروم (VI) توسط زغال سنگ قهوه ای در محدوده pH اسیدی نیز افزایش می‌یابد و تک‌دمایی لانگمویر نیز مدل مناسبی برای توصیف فرایندهای جذبی توسط این جاذب است [۲۰].

۲-۱-۹ جاذب‌های ارزان قیمت

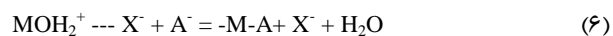
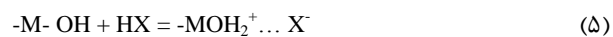
امروزه، از مواد زائد حاصل از صنایع مختلف نیز می‌توان به عنوان جاذب‌های مناسبی برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده کرد. از جمله این جاذب‌ها می‌توان به مواد زائد صنایع چرم سازی [۲۱]، کاغذ سازی [۲۲، ۲۳]، زباله‌های کارخانه تولید چای [۲۴] و روغن زیتون [۲۵] و نیز ذرات خاکستر کوره [۲۶] اشاره کرد. گاهی بقایای حاصل از محصولات کشاورزی چون خاک اره [۲۷، ۲۸]، سبوس برنج [۲۹، ۳۰] و گرد صمغ میوه‌ها [۳۱] و عصاره میوه بلوط [۳۲] نیز به علت برخورداری از گروه‌های عاملی



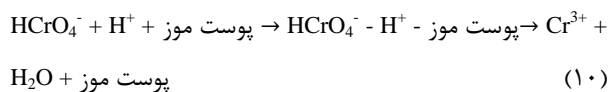
البته مزیت عمده این جاذب‌ها آن است که پس از حذف کروم (VI) توسط آهن با ظرفیت صفر همراه با لیگاند، با افزودن مواد شیمیایی دیگر به محلول آبی آلاینده از جاذب جدا نمی‌شود و مجدداً در محلول آزاد نخواهد شد [۱۶، ۱۷].

۲-۱-۷ سیلیس پوسته برنج اصلاح شده با اکسید آهن

از جمله جاذب‌های جدیدی که برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی به کار می‌روند، می‌توان به سیلیس حاصل از پوسته برنج که به شبکه سیلیسی آن آهن اضافه شده، اشاره کرد. این جاذب که به روش سل-ژل تولید می‌شود، دارای سطوح تماس موثری برای واکنش با فلزات سنگین موجود در محیط‌های آبی است. سطوح جاذب دارای گروه‌های عاملی خاصی چون $(Si-OH)$ و $(Si-O-Si, Si-O, Si-OH-Fe, Fe-O-Si, NO_3^-)$ هستند. در فرایند اصلاح سیلیس پوسته برنج، گروه‌های عاملی سیلوکسان $(Si-O-Si)$ و سیلانول $(Si-OH)$ موجود در آن، با مولکولی چون آهن واکنش می‌دهند. سایت‌های جذبی آنیونی روی سطوح این جاذب گروه‌های $(-M-OH_2^+)$ و گروه‌های هیدروکسیل $(M-OH)$ هستند. همچنین، نتایج آزمایشها نشان می‌دهند که میزان جذب کروم (VI) به ازای هر گرم جاذب با کاهش pH و اسیدی تر شدن محیط افزایش می‌یابد، زیرا برای جذب آنیون‌های حاصل از کروم (VI) توسط جاذب، لازم است پروتون‌هایی روی سطوح آن قرار گیرند، تا پتانسیل کافی برای جذب فلزات روی سطوح جاذب را فراهم آورند، با اسیدی شدن محیط آبی، منبع تامین کننده پروتون به وجود می‌آید و جذب کروم (VI) توسط جاذب طی واکنش‌های (۵) و (۶) انجام می‌شود:



که در آن A^- آنیون حاصل از کروم (VI) است. تک‌دمای جذبی لانگمویر نیز مدل مناسبی برای توصیف واکنش‌های جذبی توسط این جاذب محسوب می‌شود [۱۸].



۲-۲ فناوری نانو

نانوفناوری به عنوان فرایندی کاربردی در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این فناوری توانایی کار در مقیاس اتمی و ایجاد ساختارهایی با نظم مولکولی کاملاً جدیدی را فراهم می‌آورد. امروزه از نانوفناوری در زمینه‌های متعددی چون مواد غذایی، دارویی، انرژی، بهداشت و محیط زیست استفاده می‌شود. در این قسمت به چند نمونه از نانو ساختارها که در زمینه تصفیه فاضلاب و حذف یون کروم (VI) استفاده می‌شوند، اشاره می‌شود.

۲-۲-۱ نانو ذرات

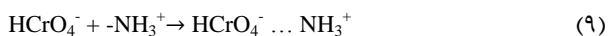
نانو ذرات به موادی گفته می‌شود که اندازه قطر حفره‌های آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. امروزه این مواد در زمینه‌های مختلفی کاربرد پیدا کرده‌اند. در مقایسه با مواد متراکم، نانو مواد به علت داشتن فضاهای متخلخل زیاد که موجب تسریع در انتقال جرم می‌شود قابلیت بالایی در حذف یون‌های فلزی خواهند داشت [۳۶، ۳۵]. البته با وجود مزایای متعدد، این مواد دو عیب و ایراد عمده نیز دارند؛ اولاً این مواد تمایل زیادی به ایجاد توده‌های متراکم دارند که در صورت به هم پیوستن، سطح تماس موثر آن‌ها کاهش می‌یابد و قابلیت آن‌ها در حذف آلاینده‌ها نیز کم می‌شود؛ همچنین، انرژی سطحی بالا و اندازه بسیار ریز این ذرات مانع جداسازی و صافش آسان آن‌ها از محلول پس از انجام فرایندهای جذبی خواهد شد [۳۷].

برای رفع این مشکل، می‌توان به استفاده از جاذب‌های سنتزی مغناطیسی (مانند $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$) روی آورد که پس از انجام فرایند جذب می‌توان آن‌ها را با میدان مغناطیسی خارجی به آسانی جداسازی کرد [۳۸]. از جمله نانوذرات مغناطیسی دیگر نیز می‌توان به اکسید آهن سه ظرفیتی (Fe_3O_4) اشاره کرد. البته تمایل این ذرات به ایجاد توده‌های متراکم در محلول‌ها، بازدهی آن‌ها برای شرکت در واکنش‌های جذبی را کاهش می‌دهد. در این صورت قرارگیری این ذرات روی موادی چون بسپارها، سیلیکای متخلخل، زغال سنگ و زئولیت می‌تواند از ایجاد توده‌های متراکم توسط آن‌ها جلوگیری کند [۳۹].

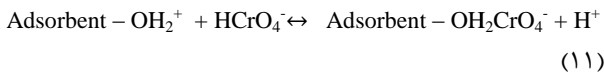
خاص، دارای خصوصیات جذبی مناسبی برای واکنش با فلزات سنگین هستند.

مثلاً، می‌توان از پوست نارگیل و خاکستر بر جای مانده از آن نیز که در دماهای مختلف تولید می‌شود، به عنوان جاذب کروم (VI) استفاده کرد. پوست نارگیل ماده‌ای سلولوزی است که از غلاف‌های فیبر مانند نارگیل تشکیل می‌شود. حذف کروم (VI) توسط پوست نارگیل در پی جذب و کاهش آن به کروم (III) انجام می‌شود. در این فرایند، گروه‌های عاملی اکسیژن داری چون گروه‌های فنلیک که در جاذب وجود دارند، نقش مهمی بازی می‌کنند. حذف کروم (VI) توسط این جاذب‌ها به مقدار و نوع گروه‌های عاملی موجود در آن‌ها بستگی دارد. در صورت وجود مقادیر کافی از گروه‌های عاملی، فرایند کاهش به طور کامل انجام می‌شود و درصد حذف کروم (VI) افزایش می‌یابد. برای ایجاد خاکستر پوست نارگیل از فرایندهای گرماکافت استفاده می‌کنند؛ در این واکنش‌ها هرچند افزایش دمای فرایند به افزایش سطوح تماس می‌انجامد، اما به علت از بین رفتن گروه‌های عاملی موثر در دماهای بالا، ظرفیت حذف کروم (VI) را کاهش می‌دهد. بنابراین، در صورت استفاده از پوست نارگیل به عنوان جاذب، به هیچ نوع فرایندهای اصلاحی نیاز نیست و استفاده از آن صرفه اقتصادی خواهد داشت [۳۳].

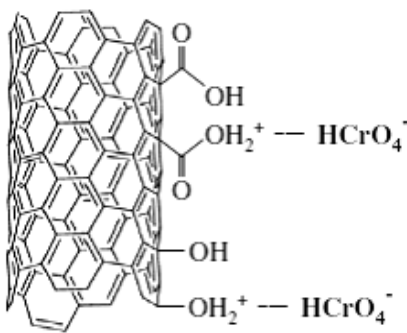
از جمله جاذب‌های زیستی دیگر که برای حذف کروم (VI) به کار می‌روند، می‌توان به پوست موز اشاره کرد. بنابر نتایج مطالعات صورت گرفته، ظرفیت جذب کروم (VI) در محیط‌های اسیدی افزایش می‌یابد و این موضوع به نوع یون‌های موجود در محلول و نوع گروه‌های عاملی سطح جاذب مربوط می‌شود (در شرایط اسیدی گونه غالب کروم (VI)، HCrO_4^- است). از آنجا که اتصال کروم (VI) به سطح جاذب، ناشی از سازوکار تشکیل کمپلکس است، در محلول‌های اسیدی، و به موازات افزایش H^+ در محلول، میزان کروم (VI) بیشتری به کروم (III) کاهش می‌شود و جذب کروم (VI) افزایش می‌یابد. از جمله گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب که باعث کاهش کروم (VI) به کروم (III) می‌شوند، می‌توان به پلی ساکاریدها، گلیسوپروتئین‌ها، گلوکولپیدها و اسید نوکلئیک‌ها اشاره کرد. سازوکار جذب کروم (VI) توسط پوست موز طبق واکنش‌های (۹) و (۱۰) صورت می‌گیرد [۳۴]:



نانولوله‌های چند لایه خواهند داشت. همچنین، سطح تماس بالای آن‌ها موجب افزایش ظرفیت جذب آلاینده‌ها توسط این لوله‌ها می‌شود. سازوکار حذف کروم (VI) توسط نانو لوله‌های کربنی از دو مرحله تشکیل می‌شود، در مرحله اول HCrO_4^- که گونه غالب کروم (VI) در محیط‌های اسیدی است، طبق واکنش (۱۱) جذب سطح نانو لوله می‌شود:



در مرحله دوم، گروه‌های عاملی موجود در سطح نانو لوله همچون گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل که عوامل دهنده الکترون‌اند، در محیط اسیدی موجب کاهش کروم (VI) به کروم (III) می‌شوند. کروم (III) نیز در محلول اسیدی می‌تواند کمپلکس‌هایی چون $\text{Cr}(\text{OH})_3$ و $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ را تشکیل دهد [۵۰]. فرایند جذب کروم (VI) توسط نانو لوله‌های کربنی را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. جذب کروم (VI) توسط نانو لوله‌های کربنی [۴۷]

با توجه به مطالعات صورت گرفته، در صورت اصلاح ساختار نانو لوله‌ها با موادی چون Fe_3O_4 (که خاصیت مغناطیسی بالایی دارد، و به راحتی از محلول جدا می‌شود و غیر سمی است) و MnO_2 (که به راحتی سنتز می‌شود و توانایی جذب زیادی دارد)، این جاذب‌ها قادر به جداسازی مقادیر چشمگیری کروم (VI) از محلول‌های آبی خواهند بود. به علاوه، سازوکارهای جذبی توسط این نانو لوله‌ها وابستگی زیادی به pH محلول دارد و در مقادیر pH اسیدی افزایش می‌یابد. همچنین، از همین خاصیت می‌توان در بازیابی نانولوله‌ها در مقادیر pH قلیایی نیز استفاده کرد. نتایج تحقیقات

از جمله راه‌حلی که مشکل جداسازی نانوذرات در محلول‌ها را برطرف می‌کنند، می‌توان به تولید نانو ساختارهای چند بعدی اشاره کرد که قابلیت جداسازی آسان تری نسبت به نانوذرات معمولی دارند [۴۰]. تولید غشاهای نانوالیافی نیز از جمله موثرترین روش‌ها برای حل این مشکلات به‌شمار می‌آید. از جمله این غشاها می‌توان به نانوالیافهای چیتوزان و نانو نانوالیافهای پلی آکریلونیتریل آمین‌دار شده اشاره کرد. سازوکار اصلی در جذب یون‌های فلزی توسط نانوالیافها، فرایند کوئوردیناسیون است. زیرا گروه‌های عاملی موجود در نانوالیاف، همچون $(\text{C}=\text{O}, > \text{NH}_2^-)$ ، دارای جفت الکترون‌های تنها هستند، در حالی که یون‌های فلزی نیز می‌توانند اوربیتال‌های خالی فراهم آورند [۴۱، ۴۲].

از نانوذرات دیگری که برای حذف کروم (VI) از محیط‌های گرمایی استفاده می‌شود، نانو کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت‌اند. این نانوذرات را می‌توان به روش‌های مختلف رسوب دهی سرامیکی، سل-ژل و فرایندهای گرمایی تولید کرد. مزیت عمده این نانوذرات قابلیت جذبی آن‌ها در محدوده pH خنثی است [۴۳].

۲-۲-۲ نانولوله‌های کربنی (CNTs)

امروزه از نانولوله‌ها به دلیل ویژگی‌های خاصی که دارند در موارد مختلفی چون ساخت رساناها، دستگاه‌های نوری، حسگرها، دستگاه‌ها و تجهیزات ذخیره انرژی و حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده می‌شود [۴۴-۴۶]. البته، هنگام کاربرد نانو لوله‌ها، بر هم کنش‌ها و نیروهای قوی واندروالس که بین لوله‌ها برقرار می‌شود، باعث تشکیل توده‌های متراکم و به هم پیوستن آن‌ها به یکدیگر می‌شود و عملکرد آن‌ها را کاهش می‌دهد [۴۷]. در این هنگام، به کار بردن اسیدهایی چون نیتریک اسید و سولفوریک اسید به مخلوط واکنش می‌تواند از به هم پیوستن لوله‌ها به یکدیگر جلوگیری کند [۴۸]. در صورتی که درون نانو لوله‌ها از نانوذرات مغناطیسی پر شود، نیز این نانو لوله‌ها قادر به جداسازی سریع‌تر مواد از درون محلول‌ها خواهند بود [۴۹].

نانو لوله‌ها با توجه به تعداد لایه‌های گرافیتی که در ساختار آن‌ها وجود دارد، به دو دسته تک لایه و چند لایه تقسیم می‌شوند. نانولوله‌های تک لایه عملکرد بهتری در حذف کروم (VI) نسبت به

1. Aminated Polyacrylonitrile Nanofibers
2. Carbon Nano Tubes

نتیجه به این صورت گزارش شده که تنها فلز روی اثر تداخلی بر بازدهی فرایند استخراج داشته است [۵۲].

۲-۴ صافش غشایی

غشاء لایه نازکی است که می‌تواند اجزای سیال را با توجه به اندازه مولکولی آن‌ها و به صورت انتخابی از محلول جدا کند. امروزه فرایندهای غشایی نظیر اسمز معکوس، فراصافش و نانو صافش برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی به کار گرفته می‌شوند. با استفاده از این فرایندها می‌توان املاح، کلئوئیدها، ترکیبات آلی و یا حتی آلاینده‌هایی چون فلزات سنگین را از محیط‌های آبی جدا کرد [۶].

اسمز معکوس فرایندی است که در آن از نیروی فشار برای معکوس کردن جریان اسمزی آب درون یک غشای نیمه تراوا استفاده می‌شود. در این فرایند آب آلوده با یک غشای نیمه تراوا تماس داده و فشار بالایی به آن اعمال می‌شود. نیروی وارد بر مولکول‌های کوچکتر، امکان عبور را فراهم می‌آورد، در حالی که کمپلکس‌های فلزی محلول نمی‌توانند از غشاء عبور کنند. با انجام این فرایند، آب آلوده به تدریج نسبت به آلاینده غلیظ و غلیظ تر و در نهایت آلاینده از محلول حذف می‌شود [۵۷، ۵۸].

فراصافش برای تغلیظ محلول درشت مولکولها یا امولسیون‌ها استفاده می‌شود. حل شونده‌هایی با وزن مولکولی پایین می‌توانند به راحتی از این غشاء عبور کنند. از آنجا که فرایند ابرصافش با محرکه پایین فشار برای حذف آلاینده‌هایی چون فلزات سنگین مناسب نیست، می‌توان برای بهبود عملکرد، این فرایند را همراه با تشکیل کمپلکس و یا فرایند تبادل یونی انجام داد. مطالعات صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهند که استفاده از پلی الکترولیت‌های حلال در آب با گروه‌های تبادل یونی ضعیف که به عنوان فرایند فراصافش پیشرفته پلیمری شناخته می‌شود، نیز در روش مناسبی در بهبود کارایی این فرایند به شمار می‌آید [۵۹].

نانو صافش نیز گونه‌ای صافش است که غشاهای مورد استفاده در آن خواصی بین خواص غشاهای فراصافش و غشاهای اسمز معکوس دارد. مزیت عمده این غشاها، تولید حجم بالایی آب تصفیه شده در فشارهای پایین عملیاتی است [۶۰، ۶۱].

فرایند نانو صافش به دلیل راحتی عملیات، مصرف انرژی کمتر و بازدهی زیاد آن برای حذف کروم (VI) در فشار عملیاتی پایین و شار

نشان می‌دهند که با استفاده از نانو لوله‌های بازیابی شده حتی پس از چند بار استفاده می‌توان به بازدهی بالایی رسید [۵۱].

۲-۳ استخراج

از جمله تکنیک‌های دیگری که برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی وجود دارد، می‌توان به فرایند استخراج با حلال نیز اشاره کرد. استخراج کننده‌های بسیاری برای انجام این فرایند شناخته شده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به دی اتیل تر، ایزوبوتیل کتون، اتیل استات، هگزان، تری-n بوتیل فسفات، اتیل گلیکول، مونو اتیل اتر و کلروفرم اشاره کرد [۵۲].

سیالات مغناطیسی عبارت‌اند از سیالاتی که از پخش شدن نانو ذرات مغناطیسی (اصولاً، Fe_3O_4) در یک سیال حامل (چون آب و نفت سفید) به دست می‌آیند [۵۳]. این سیالات نه تنها از خواص مواد مغناطیسی برخوردارند، بلکه رفتاری مشابه رفتار سیالات نیوتونی خواهند داشت [۵۴]. در دهه اخیر، جداسازی مغناطیسی با گرادیان بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این روش، در واقع نوعی جداسازی فیزیکی برای جدا کردن ذرات ریز از سوسپانسیون‌هاست. در طی انجام این فرایند، یک میدان مغناطیسی به سیم‌های فرومغناطیس موجود در دستگاه اعمال و موجب حبس شدن ذرات ریز و جداسازی آن‌ها از محلول می‌شود. مزیت‌های این سیستم نیز گزینش پذیری و برگشت پذیری است که با وارد آوردن نیروی مغناطیسی طی حبس شدن ذرات حاصل می‌شود [۵۵].

با توجه به مطالعات صورت گرفته، برای جداسازی پیوسته کروم (VI) از محیط‌های آبی، می‌توان از سیالات مغناطیسی در سیستم استخراج با حلال استفاده کرد. در این فرایند برای دستیابی به ماده استخراج کننده مغناطیسی، نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 درون حلالی که از تری n- بوتیل فسفات تشکیل شده است، پراکنده می‌شوند، سپس این ماده درون دستگاه جداکننده مغناطیسی (که دارای سیم‌های فرومغناطیس است) قرار می‌گیرد و محلول حاوی کروم (VI) از درون دستگاه عبور داده می‌شود تا در خلال عبور سیال از داخل دستگاه و با اعمال میدان مغناطیسی، کروم (VI) توسط ماده استخراج کننده از محلول جدا شود [۵۶]. اثر فلزات دیگری چون مس، نیکل، آهن، روی و... بر بازدهی فرایند استخراج کروم شش ظرفیتی، بررسی شده است و

غشای نانوالیافی $PA6@Fe_xO_y$ نیز از جمله غشاهای دیگری است که برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی به کار می‌رود. از مزیت‌های عمده این غشاء می‌توان به بالا بودن ظرفیت جذبی آن اشاره کرد [۶۳،۶۴].

از فرایندهای غشایی دیگری که در حذف کروم (VI) کاربرد دارد، می‌توان به استفاده از غشای توده مایع^۱، غشای امولسیون مایع^۲ و غشای حفاظتی مایع^۳ اشاره کرد. در غشاهای توده مایع دو فاز دهنده و گیرنده وجود دارند که توسط مایعی امتزاج ناپذیر از هم جدا می‌شوند. در این فرایندها یون مورد نظر از محلول اولیه به فاز آلی حاوی ذرات حامل منتقل و سپس استخراج معکوس این یون از غشاء به محلول گیرنده موجب حذف آن از خوراک می‌شود. استفاده از غشای امولسیون مایع در تصفیه، کاربرد گسترده‌ای دارد و اشکال عمده غشای حفاظتی مایع نیز پایداری ضعیف آن است [۶۵].

به منظور تصفیه حجم بالایی از فاضلاب‌ها، استفاده از فرایندهای پی در پی نقش به‌سزایی در بالا بردن بازدهی فرایند دارد. به همین منظور، و برای استفاده از غشای امولسیون مایع، می‌توان از دستگاه‌های استخراجی متنوعی چون ستون‌های دارای بستر پر شده، ستون‌های همزن دار، و ستون‌های پاششی استفاده کرد. از این میان، ستون‌های پاششی که از یک پوسته عمودی تشکیل شده‌اند عملکرد ساده تری دارند. با توجه به مطالعات صورت گرفته، هنگام استفاده از غشای امولسیون مایع، استفاده از ستون‌های پاششی دوار، باعث انجام عمل استخراج با بازده بیشتری خواهد شد و بازده جذب کروم (VI) را افزایش می‌دهد [۶۶].

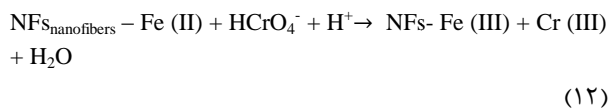
از جمله مزایای فرایندهای غشایی در حذف آلاینده‌ها می‌توان به عدم نیاز آن‌ها به افزودن مواد شیمیایی طی انجام فرایند اشاره کرد. فلزات جدا شده توسط آن‌ها را نیز می‌توان با روش‌های خاصی مجدداً بازیابی کرد. البته این روش‌ها نیز مانند روش‌های دیگر عیب و ایرادهایی دارند؛ مثلاً، تجهیزات مورد استفاده در آن‌ها گران‌اند و آلودگی تدریجی غشاهای ممکن است منجر به کاهش بازده آن‌ها شود [۶۷].

نفوذی بالا کاربرد دارد.

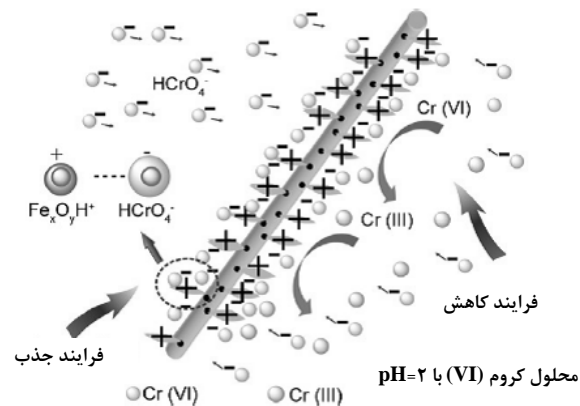
از غشاهای نانوالیاف که به صورت سنتزی تولید می‌شوند نیز می‌توان برای حذف فلزات سنگین بهره گرفت. این غشاهای برای حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی از توانایی زیادی برخوردارند. به علاوه، این غشاهای دارای مزیت‌های عمده‌ای به این قرارند:

- سطح تماس بالا و توزیع اندازه حفره‌های مناسب آن‌ها، سایت‌های فعال مناسبی برای جذب فلزات سنگین ایجاد می‌کند.
- اکسیدهای فلزی که در سنتز این غشاهای استفاده می‌شوند و روی سطوح غشاء وجود دارند، باعث کاهش یافتن کروم (VI) به کروم (III) می‌شوند.
- پس از انجام فرایندهای جذبی این غشاهای به آسانی از محیط‌های آبی جداسازی می‌شوند.

سازوکار حذف کروم (VI) توسط این غشاء، مطابق شکل (۲)، شامل چند مرحله است. در مرحله اول، کروم (VI) جذب سطوح غشاء می‌شود که در محیط اسیدی پروتون دار شده است. در مرحله دوم نیز، همزمان با اکسایش $Fe(II)$ موجود روی سطح غشاء به $Fe(III)$ ، فرایند کاهش کروم (VI) به کروم (III) طبق واکنش (۱۲) رخ می‌دهد:



کروم (III) تشکیل شده نیز یا درون محلول آبی آزاد می‌شود و یا به شکل Cr_2O_3 روی سطح غشاء رسوب می‌کند [۶۲].

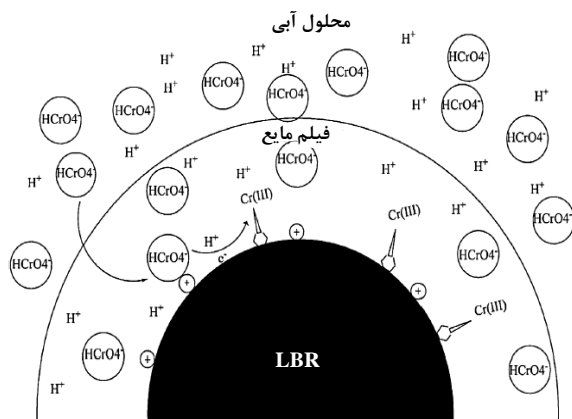


شکل ۲. سازوکار حذف کروم (VI) توسط غشای نانوالیافی [۶۲].

1. Bulk liquid Membrane(BLM)
2. Emulsion Liquid Membrane(ELM)
3. Supported Liquid Membrane

با رزین‌های آلی برای تصفیه از اهمیت بالایی برخوردار است. لیگنین یکی از ترکیبات اصلی زیست‌توده‌های سلولوزی و مواد متشکل بافت‌های چوبی است. لیگنوسولفونات‌ها پلیمرهای آنیونی انحلال پذیر در آب هستند که به عنوان مواد بازیافتی از مواد زائد صنایع کاغذسازی استخراج می‌شوند. ساختار سه بعدی و آروماتیک لیگنوسولفونات‌ها شامل گروه‌های عاملی متعددی چون گروه‌های متوکسی، کربوکسیل و هیدروکسیل‌اند، و بنابراین می‌توانند در تشکیل مواد ماکرومولکولی نقش مهمی ایفا کنند. با توجه به این خصوصیات، می‌توان از رزین LBR که از بسپارش سدیم لیگنوسولفونات توسط گلوکز تحت شرایط اسیدی به وجود می‌آید، برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی بهره گرفت. سازوکار حذف کروم شش توسط این رزین، مطابق شکل (۳)، شامل سه مرحله به این قرار است:

در مرحله اول، تحت شرایط اسیدی سطوح LBR دارای بار مثبت می‌شود و نفوذ آنیون HCrO_4^- از میان لایه مرزی احاطه کننده ذرات LBR را تسریع می‌کنند، سپس آنیون‌های ذکر شده جذب سایت‌های با بار مثبت سطوح رزین می‌شوند. در مرحله دوم، در حضور تعداد زیادی پروتون، گروه‌های دهنده و گیرنده الکترون موجب کاهش شدن یافتن کروم (VI) به کروم (III) می‌شوند و در مرحله نهایی کروم (III) به گروه‌های عاملی اکسیژن دار موجود در رزین همچون الکل‌ها، اترها، گروه‌های کربونیل و کربوکسیل متصل می‌شوند.



شکل ۳. سازوکار جذب کروم (VI) توسط LBR [۷۱]

۲-۵- تبادل یونی

سازوکار تبادل یونی از جمله روش‌های مرسوم تصفیه فاضلاب است که به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی از آن استفاده می‌شود. رزین‌های تبادل یونی بسپارهای زنجیری مرکب از گروه‌های آلی و آنیونی‌اند که قادر به نگه داشتن عوامل تعویض شونده توسط نیروهای الکتروستاتیکی‌اند [۶]. فرایندهای تبادل یونی شامل واکنش‌های شیمیایی برگشت پذیری‌اند که در آن‌ها فرایند تبادل یون‌های موجود در محلول با یون‌های با بار مشابه روی شبکه بسپاری رزین رخ می‌دهد. رزین‌ها به دو دسته کاتیونی و آنیونی تقسیم می‌شوند. رزین‌های کاتیونی دارای یون‌های قابل تعویض Na^+ و H^+ هستند، در صورتی که رزین‌های آنیونی حاوی یون‌های Cl^- و OH^- اند. فرایند تبادل یونی به صورت واکنش (۱۳) رخ می‌دهد:



که در آن B یونی از محلول است که با یون A چسبیده به رزین مبادله می‌شود. زمانی که رزین توسط گونه BR اشباع شود، ظرفیت آن تکمیل می‌شود و به تعویض نیاز پیدا می‌کند. رزین‌های سنتزی از پایداری فیزیکی، شیمیایی و گرمایی بالایی برخوردارند، لجن سمی تولید نمی‌کنند و در غلظت‌های بالای آلاینده نیز به طور موثر قادر به حذف آلاینده‌اند [۶۸،۶۹].

۲-۵-۱ رزین لیواتیت^۱

از رزین‌های آلی، همچون رزین‌های لیواتیت 62MP و لیواتیت 610MP که دارای گروه‌های سه ظرفیتی آمین‌اند، می‌توان برای حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی بهره برد. نتایج آزمایش‌های صورت گرفته حاکی از آن‌اند که جذب کروم (VI) توسط این رزین‌ها با کاهش pH محیط و افزایش دما افزایش می‌یابد [۷۰].

۲-۵-۲ رزین سنتزی بر پایه لیگنین (LBR)^۲

از آنجا که تصفیه فاضلاب‌ها با استفاده از رزین‌های تبادل یونی به علت هزینه بالای آن‌ها با محدودیت‌های بسیاری روبروست، ساخت رزین‌هایی که از مواد تجدید پذیر به وجود می‌آیند و جایگزینی آن‌ها

1. Lewatit
2. Lignin Based Resin

صورت می‌گیرد، ممکن است مقادیر باقی مانده آلاینده روی رزین مجدداً به محیط‌های آبی برگردد. برای حل این مشکل می‌توان از فرایندهای الکتروشیمیایی برای بازیابی رزین‌ها بهره گرفت. با کاربرد رزین‌های تبادل یونی به همراه فرایندهای پیوسته یون زدایی الکترونی می‌توان بازدهی حذف کروم (VI) را تا مقادیر زیادی افزایش داد [۷۲، ۷۳].

۲-۶ روش‌های الکتروشیمیایی

فرایند الکتروکواگولاسیون فرایند الکترولیز یک آنود قابل حل در حلال است که الکتروود آن عمدتاً آهن یا آلومینیم است. در واقع، در این فرایند، همزمان با انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی و با مصرف شدن آنودها، کاتیون‌های فلزی به وجود می‌آیند. پس از تولید کاتیون‌های فلزی، واکنش‌های هیدرولیز فلز اتفاق می‌افتد تا گونه‌های بسیاری مختلفی از هیدروکسید فلز ایجاد شوند. سپس گونه‌های باردار موجود در محلول و یا فلزات سنگین با یک یون با بار مخالف واکنش برقرار می‌کنند و از فاضلاب حذف می‌شوند. جنس الکتروود مصرفی یکی از عوامل مهم در بازدهی حذف کروم (VI) از طریق این فرایندهاست. روابط کلی در فرایندهای الکتروشیمیایی به صورت واکنش‌های (۱۴) و (۱۵) است:



در این روابط M جنس فلز آنود است. پس از انجام این واکنش‌ها یون‌های فلزی تولید شده در آنود و یون‌های هیدروکسید تولیدی در کاتود (مطابق واکنش (۱۶)) هیدروکسید فلز تولید می‌کند:

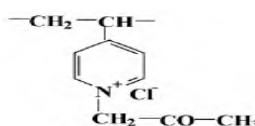
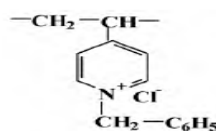


واکنش‌های هیدرولیزی صورت گرفته به اسیدی تر شدن آنود می‌انجامد. همچنین، متصاعد شدن هیدروژن در سطح کاتود نیز به قلیایی شدن این ناحیه منجر می‌شود. بنابراین، طی فرایندهای الکترولیز، pH محیط تغییر می‌کند و واکنش کاهش کروم (VI) به کروم (III) با توجه به میزان pH محلول و جنس الکتروود مصرفی به صورت واکنش‌های (۱۷) تا (۲۰) انجام می‌شود:

این رزین در محدوده pH اسیدی قادر به جداسازی مقادیر بیشتری کروم (VI) از محلول است و مدل تکدمای فرندلیچ مدل مناسبی برای توصیف فرایندهای جذبی توسط این رزین به‌شمار می‌آید. همچنین، فرایند جذب توسط این رزین به صورت گرماگیر انجام می‌شود و با افزایش دمای فرایندی میزان جذب نیز افزایش می‌یابد [۷۱].

۲-۵-۳ رزین چهار-وینیل پیریدین

از جمله رزین‌های دیگری که برای حذف کروم (VI) از فاضلاب‌های صنعتی به کار می‌روند، می‌توان از رزین ۴-وینیل پیریدین یاد کرد. نتایج آزمایش‌های انجام شده در این زمینه نشان می‌دهند که میزان جذب کروم (VI) توسط این رزین، به ظرفیت گروه‌های عاملی موجود در ساختار آن (شکل (۴)) بستگی دارد و با کاهش pH محلول و اسیدی تر شدن محیط، ظرفیت جذب کروم (VI) افزایش می‌یابد [۷۲].



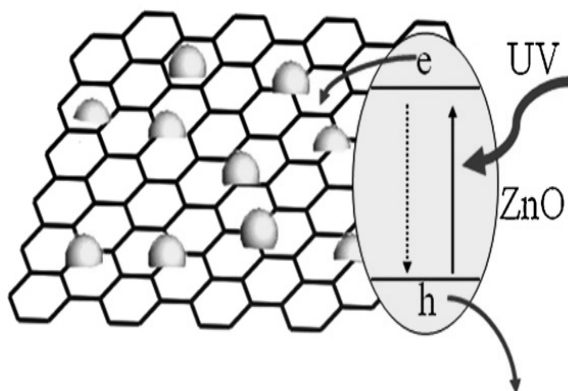
شکل ۴. ساختار رزین پیریدین [۷۲]

استفاده از رزین‌های مبادله یونی شیوه موثری در جداسازی کروم (VI) از محیط‌های آبی محسوب می‌شود. از مزایای این روش نیز می‌توان به توانایی آن در حذف مقادیر جزئی از آلاینده‌ها و قابلیت آن در بازیابی مجدد فلزات اشاره کرد. ولی این روش نیز همچنان دارای عیب و ایرادهایی است؛ مثلاً، این روش قادر به تصفیه محلول‌های خیلی غلیظ نیست و اجرای آن به pH محلول بستگی دامنه‌داری دارد، به علاوه روش تبادل یونی به صورت گزینشی انجام نمی‌شود. طی فرایند شستشوی عناصر تبادل یونی با محلول‌های اسیدی نیز که به منظور بازیابی این عناصر

۲-۷ فرایندهای فتوکاتالیستی

در سال‌های اخیر فرایندهای فتوکاتالیستی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. فتوکاتالیست‌ها معمولاً اکسیدهای جامد نیم‌رسانا هستند که الکترونهای آنها با جذب پرتو فرابنفش، برانگیخته و از مدار خود خارج می‌شوند که نتیجه آن بر جای ماندن حفره‌هایی است که قابلیت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارند، همچنین، الکترون‌ها که خاصیت احیاکنندگی قوی دارند در محلول‌های آبی رادیکال‌های آزادی را تولید می‌کنند، این رادیکال‌ها خاصیت اکسیدکنندگی شدیدی دارند و می‌توانند آلاینده‌هایی چون یون‌های فلزی موجود در محلول را اکسید کنند و یا کاهش دهند [۷۶]. از نانوذراتی که دارای خاصیت فتوکاتالیستی زیادی‌اند، می‌توان به اکسید روی، اکسید گوگرد، اکسید تیتانیم، سریم (IV) اکسید و کادمیم سولفید اشاره کرد.

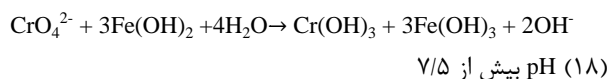
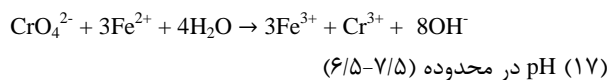
برای استفاده از اکسید روی طی فرایندهای فتوکاتالیستی، می‌توان با سنتز کامپوزیت گرافن اکسید-اکسید روی (ZnO-RGO)، (شکل ۵) خواص فتوکاتالیستی این ماده و در نتیجه میزان کاهش کروم (VI) به کروم (III) را تا حدود ۹۶ درصد افزایش داد. هنگام استفاده از ZnO-RGO، اکسید روی به عنوان فتوکاتالیست عمل می‌کند و موجب تشکیل جفت الکترون حفره می‌شود تا در نهایت واکنش‌های کاهش‌ی یون‌های فلزی جذب شده روی سطوح ZnO انجام شوند. حضور گرافن نیز سرعت انتقال الکترون در فرایند را افزایش می‌دهد [۷۷، ۷۸].



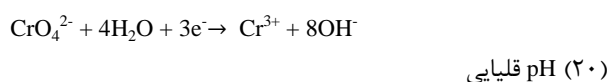
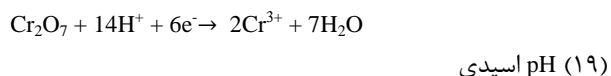
شکل ۵. ساختار گرافن اکسید-اکسید روی [۷۷]

1. ZnO- Reduced Graphene Oxide

الف) استفاده از الکترودهای آهنی



ب) استفاده از الکترودهای آلومینیمی

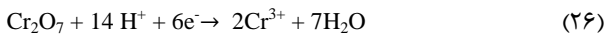
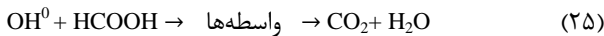


به علاوه، یون‌های هیدروکسیل که در سطح کاتد ایجاد می‌شوند، به تشکیل رسوب کروم (III) به صورت هیدروکسید آن می‌انجامند.



الکترودهای آهنی و آلومینیمی در محدوده pH خنثی قادر به حذف کروم (VI) با روش‌های الکتروکواگولاسیون‌اند. البته ثابت شده است که الکترودهای آهنی برای انجام فرایند مناسب ترند زیرا فرایند کاهش کروم (VI) به کروم (III) توسط آهن (II) تنها شیوه حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی است، در صورتی که هنگام استفاده از الکترودهای آلومینیمی یون‌های CrO_4^{2-} ممکن است به جای شرکت در واکنش کاهش‌ی به ذرات رسوب آلومینیم هیدروکسید پیوسته و از محلول خارج شوند که در این صورت لجن تولید شده در انتهای فرایند آلوده به کروم (VI) خواهد بود [۷۴، ۷۵]. از جمله مزایای روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان به کارایی آن‌ها در محدوده pH خنثی و کاهش یافتن حجم لجن تولیدی در انتهای فرایند اشاره کرد. همچنین، در این فرایندها به هیچ نوع ماده اضافی شیمیایی نیازی نیست [۷۴]. از معایب این سیستم نیز می‌توان به بالا بودن هزینه عملیاتی آن اشاره کرد.

می‌دهند تا رادیکال هیدروکسیل را که تجزیه عامل اکسایشی از آن ناشی می‌شود، ایجاد کنند. به همین ترتیب، الکترون‌های تولیدی هم موجب کاهش یافتن کروم (VI) به کروم (III) می‌شوند (واکنش‌های ۲۲-۲۶) [۷۶].



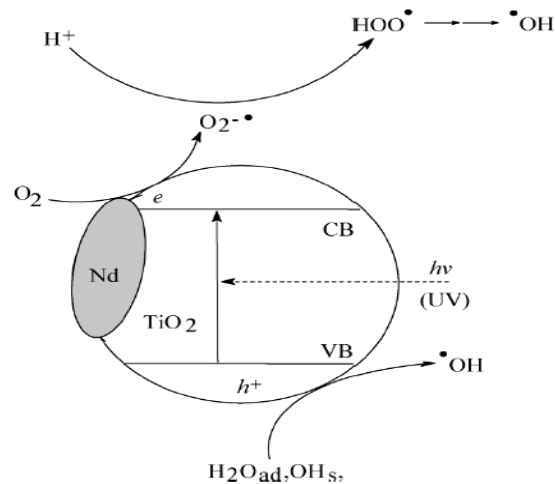
از مزیت‌های روش‌های فتوکاتالیستی می‌توان به قابلیت آن‌ها در حذف همزمان آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین از محیط‌های آبی اشاره کرد. در انتهای این فرایندها محصولات فرعی کمتری نیز تولید می‌شود. هرچند این فرایندها نیز عیب و ایرادهایی دارند، از جمله اینکه مدت زمان انجام فرایند در این روش‌ها طولانی و کاربرد آن نیز دارای محدودیت‌هایی است. به علاوه، انجام این فرایندها به تجهیزات و دستگاه‌های پیچیده‌ای نیاز دارند [۶، ۸۱].

۲-۸ روش‌های زیستی

امروزه از ریزاندامگانها نیز می‌توان به عنوان زیست جاذب برای حذف فلزات سنگین بهره گرفت. در این روش‌ها، ریزاندامگانها نقش اصلی را در فرایند تصفیه بر عهده دارند، زیرا با استفاده از سازوکارهای درونی خود آلاینده‌های موجود در فاضلاب را جذب می‌کنند. از جمله جاذب‌های این گروه می‌توان به جلبک‌ها، باکتری‌ها و قارچ‌ها اشاره کرد. جذب فلزات سنگین توسط این نوع جاذب‌ها با استفاده از دو سازوکار عمده انجام می‌شود: جذب غیر فعال که مستقل از سوخت‌وساز زیستی است، و جذب فعال که شامل گذر از غشای سلولی و ورود به آن است [۸۳].

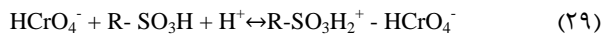
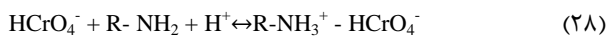
مثلاً، حذف کروم (VI) از طریق جلبک‌ها طی دو سازوکار عمده جذب مستقیم و جذب نامستقیم، انجام می‌شود. در جذب مستقیم،

از میان روش‌های احیای فتوکاتالیستی، استفاده از فرایند فرابنفش، اکسید تیتانیم به علت داشتن خواص کاتالیستی زیاد توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۷۹، ۸۰]. نتایج مطالعات صورت گرفته در خصوص بهره‌گیری از نانوذرات TiO_2 ، برای حذف فتوکاتالیستی کروم (VI) از محیط‌های آبی، نشان می‌دهند که طی فرایندهای فتوکاتالیستی، افزودن یون‌های فلزی لانتانیدها مانند نئودیمیم (Nd^{3+}) به نانوذرات اکسید تیتانیم، خواص فتوکاتالیستی آن‌ها افزایش می‌یابد. در بررسی علت این پدیده می‌توان به تاثیر ناخالصی افزوده شده اشاره کرد که با ایجاد انحراف بار موضعی به افزایش خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات می‌انجامد. به بیان دیگر، تاثیر پذیری فرایندهای فتوکاتالیستی را که به مدت زمان گیر افتادن الکترون‌ها در مراکز فلزات و نحوه استفاده از آن‌ها در واکنش‌های پی در پی کاهش بستگی دارد، افزایش می‌دهند. کاهش یافتن کروم (VI) از طریق رسوب دهی نئودیمیم، مطابق شکل (۶)، از طریق سازوکار زیر انجام می‌شود:

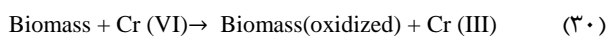


شکل ۶. سازوکار واکنش فتوکاتالیستی روی کاتالیست Nd-TiO_2 تحت تابش فرابنفش [۷۶]

ذرات نئودیمیم که در سطح رسوب کرده‌اند، نقش تله‌هایی را برای گیر انداختن الکترون‌ها بازی می‌کنند. پس از تولید الکترون‌ها و حفره‌ها توسط فوتون‌های مناسب انرژی که در اثر پرتو زایی ایجاد می‌شوند، ذرات نئودیمیم با جذب الکترون‌های تولیدی، موجب تسهیل فرایند جداسازی الکترون-حفره می‌شوند. پس از این مرحله حفره‌های موجود هم که دارای بار مثبت‌اند، با یون OH^- واکنش



جذب کروم (VI) توسط جلبک لامیناریا دیجیتاتا^۳ نیز در pH اسیدی به میزان بهینه خود می‌رسد. در این محدوده کروم (VI) به کروم (III) کاهش می‌یابد (واکنش شماره (۳۰)) و سازوکار تشکیل کمپلکس موجب اتصال کروم (III) به گروه‌های عاملی موجود در دیواره سلولی جلبک همچون گروه‌های کربوکسیل می‌شود.



طی انجام این واکنش و همزمان با اکسایش زیست توده، گروه‌های کربوکسیل موجود در سطح زیست توده نیز افزایش می‌یابند که این اتفاق به افزایش ظرفیت جذب کروم (III) توسط زیست توده منجر خواهد شد [۸۶].

همان طور که گفتیم، برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی می‌توان از باکتری‌ها نیز استفاده کرد. استفاده از باکتری‌ها به دلیل توانایی رشد و فعالیت تحت شرایط کنترل شده توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی می‌توان از اسپوره‌های باسیلوس استفاده کرد. در صورت استفاده از این اسپوره‌ها، pH محیط، غلظت اولیه یون فلزی در محلول و دما از جمله پارامترهای تاثیرگذار بر بازدهی جذب خواهند بود. به علاوه، میزان حذف کروم (VI) در این فرایند، در محدوده pH اسیدی به بیشترین میزان خود می‌رسد [۸۷].

قارچ‌ها و مخمرها نیز می‌توانند مقادیر چشمگیری از فلزات سنگین را جذب کنند. مثلاً، زیست توده قارچی پنسیلیوم کریسوزنام^۴ که با پلی اتیلنیمین^۵ پیوند برقرار می‌کند، برای حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی به کار گرفته می‌شود. طبق نتایج مطالعات صورت گرفته، در صورتی که در این فرایند pH محلول کمتر از ۱۰/۴ باشد، گروه‌های آمین موجود در زنجیره پلی اتیلنیمین که در سطح آن وجود دارند، پتانسیل زیتای مثبتی را ایجاد می‌کنند که به موجب آن ظرفیت جذب آنیون‌های کروم (VI) بیشتر می‌شود [۸۸].

کروم (VI) از طریق گروه‌های دهنده الکترون که در سطح زیست توده هستند به کروم (III) کاهش می‌یابد و کروم (III) کاهش یافته یا به گروه‌های عاملی با بار مثبت موجود در سطح زیست توده متصل می‌شود و یا درون محلول آبی باقی می‌ماند. جذب غیر مستقیم نیز خود از سه مرحله تشکیل می‌شود:

- آنیون‌های حاصل از کروم (VI) جذب گروه‌های عاملی با بار مثبت موجود در سطح زیست توده می‌شوند.

- گروه‌های دهنده الکترون موجود در سطح زیست توده موجب کاهش یافتن کروم (VI) به کروم (III) می‌شوند.

- نیروی رانشی الکتروستاتیکی بین کروم (III) و گروه‌های عاملی

با بار مثبت موجود در سطح زیست توده، موجب آزادسازی آن

درون محلول آبی می‌شود و یا سازوکار تشکیل کمپلکس بین

کروم (III) و گروه‌های عاملی با بار منفی موجود در سطح

زیست توده موجب اتصال آن به سطح زیست توده می‌شود [۸۳].

همچنین، برای حذف کروم (VI) از فاضلاب‌ها می‌توان از زیست توده متیل دار شده اسپیرولینا^۱ پلیتنسیس استفاده کرد. قابل ذکر است که فرایند متیل دار شدن زیست توده برای تغییر بار سطحی این نوع جلبک انجام می‌شود تا تمایل گونه‌های آنیونی حاصل از کروم (VI) برای جذب توسط گروه‌های سطحی موجود در زیست توده افزایش یابد. از مزیت‌های این زیست توده می‌توان به کارایی آن در مقادیر pH خنثی نیز اشاره کرد [۸۴].

از جمله جلبک‌های دریایی که برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی استفاده می‌شود می‌توان به جلبک سارگاسیوم فیلوپندولا^۲ اشاره کرد که حاوی یک نوع زیست بسپار آلژینتی در دیواره سلولی‌اش است. این ترکیب باعث ایجاد مقاومت مکانیکی و خواص جذبی بالا توسط این نوع جلبک‌ها می‌شود. با استخراج آلژینت از این نوع جلبک ماده جاذب مناسبی به دست می‌آید که به علت داشتن گروه‌های عاملی خاص، همچون کربوکسیل، قابلیت جذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی را خواهد داشت. حذف کروم (VI) توسط این گروه‌ها، مطابق واکنش‌های (۲۷) تا (۲۹)، ناشی از سازوکار تشکیل کمپلکس است [۸۵]:



3. Laminaria Digitata
4. Penicillium Chrysogenum
5. Polyethylenimine

1. Methylated Biomass of Spirulina Platensis
2. Sargassum Filipendula

افزایش می‌یابد تا در نهایت با اشغال تمامی سایت‌های جذبی آزاد روی سطوح جاذب واکنش به تعادل می‌رسد [۲۰]. اما به دلیل سادگی و سرعت فرایند ترسیب، هنگام بالا بودن غلظت آلاینده در فاضلاب می‌توان ابتدا از این روش استفاده کرد تا غلظت آلاینده کاهش یابد و سپس با به کارگیری روش‌های دیگر آلاینده را به طور کامل از فاضلاب حذف کرد.

البته با وجود این مزایا، این روش نیز همچون روش‌های دیگر عیب و ایرادهایی دارد. از جمله این که، در رسوب‌دهی شیمیایی نیاز به افزودن حجم بالایی از مواد شیمیایی به محیط‌های آبی پیدا می‌شود که در نتیجه آن حجم بالایی از رسوبات آبدار در انتهای فرایند تولید می‌شود که غالباً دفع آن‌ها پر هزینه است [۶].

۳- نتیجه‌گیری

امروزه وجود فلزات سنگین در فاضلاب‌های صنعتی را چالشی مهم می‌دانند که نیاز به ارزیابی مداوم دارد. به دلیل اهمیت موضوع بحران آلودگی، مدیریت و کنترل فلزات سنگین باید به نحو مناسبی انجام گیرد. در این راستا، به منظور حذف این آلاینده‌ها از فاضلاب‌های صنعتی، روش‌های متعددی ابداع شده است. در میان این روش‌ها، انتخاب صرفه‌جویانه‌ترین روش به عوامل متعددی چون شرایط عملیاتی، تجهیزات مورد نیاز، هزینه و مدت زمان انجام فرایند بستگی دارد. همچنین، عواملی چون pH محیط، غلظت آلاینده و عوامل فیزیکی نیز بر انتخاب روش مناسب تاثیر خواهند گذاشت.

ویژگی‌ها و مزایای روش‌های مرسوم تصفیه فاضلاب را می‌توان به از این قرار خلاصه کرد:

- جذب سطحی را می‌توان یک روش مفید، سریع، ساده و دارای بازده بالا در صنعت به کار گرفت.
- بهره‌گیری از نانوفناوری برای حذف آلاینده‌ها از جمله روش‌های نوین تصفیه فاضلاب‌هاست و به دلیل نفوذپذیری بالای نانو ساختارها در موارد صنعتی کاربرد زیادی دارد.
- روش‌های جداسازی غشایی روشی کارآمد به منظور حذف آلاینده‌ها از حجم زیاد آب‌ها به شمار می‌روند.
- در موارد وجود مقادیر جزئی آلاینده و برای حذف کامل آن‌ها از محیط‌های آبی می‌توان از روش‌های فتوکاتالیستی استفاده کرد.

روش‌های بیولوژیکی قادرند با صرف هزینه بسیار اندک، طیف وسیعی از آلاینده‌ها را تصفیه کنند. به علاوه، در آن‌ها هیچ گونه ماده شیمیایی زیان آوری برای محیط زیست مصرف نمی‌شود، از این رو دفع فاضلاب و لجن حاصل از این فرایندها نسبت به فرایندهای شیمیایی، آثار سوء کمتری دارد [۸۶]. از معایب این فرایندها نیز می‌توان به تاثیرپذیری عملکرد آن‌ها به عواملی چون دمای فصلی و pH اشاره کرد [۶۷]. به علاوه، ریزاندامها از مقاومت کمی در مقابل محیط‌های شیمیایی و دماهای بالا برخوردارند [۸۹].

۲-۹ ترسیب

فرایند ترسیب از جمله اساسی‌ترین و جزء اولین روش‌های تصفیه فاضلاب است. در این روش، یک ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می‌شود. در واقع، اگر به محلول حاوی یک فلز سنگین، آنیونی اضافه شود که بتواند با فلز مربوطه یک نمک نامحلول تولید کند، می‌توان طی یک فرایند ته نشینی و صافش رسوبهای حاصله را که حاوی فلز سنگین‌اند، از محلول جدا کرد [۶۷]. برای حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی از طریق فرایند ترسیب می‌توان از خاکه سولفید آهن [۹۰] و نیز برخی از هیدروکسیدهای فلزی چون هموتیت، ژئوتیت و آلومینا [۹۱] استفاده کرد. استفاده از این ذرات در محلول‌های آبی حاوی کروم (VI) گونه‌های کروم (III) هیدروکسی تولید می‌کنند که روی ذرات رسوب می‌کنند و از محلول جدا می‌شوند. البته در این فرایندها میزان حذف کروم (VI) از محلول، بستگی زیادی به pH محیط دارد و در مقادیر pH اسیدی افزایش می‌یابد، زیرا در این صورت میزان هیدروژن‌های پروتون دار شده در محلول بیشتر می‌شود، بر هم کنش الکتروستاتیکی بین سطوح هیدروکسیدهای فلزی و گونه غالب کروم (VI) در شرایط اسیدی (هیدروژن کرومات)، افزایش می‌یابد، که نتیجه آن افزایش میزان حذف کروم (VI) خواهد بود [۹۰، ۹۱].

از مزایای روش ترسیب، می‌توان به سادگی انجام فرایند و هزینه پایین عملیاتی آن اشاره کرد. بی‌گمان، پارامتر غلظت یکی از عوامل مهم و تاثیر گذار در فرایندهای تصفیه است که در اکثر تحقیقات صورت گرفته تاثیر آن بر بازدهی فرایندهای تصفیه بررسی و مطالعه شده. در اکثر موارد، به خصوص در فرایندهای جذبی، با افزایش میزان غلظت آلاینده تا رسیدن به حد مشخصی، بازدهی فرایند

روش‌ها به همراه ظرفیت جذب کروم (VI) از طریق آن‌ها در جدول (۱) درج شده است. باید گفت که در اکثر موارد بررسی شده، محققان از فاضلاب‌های سنتزی برای انجام آزمایشها استفاده کرده اند، در صورت استفاده از موارد مشابه برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، ممکن است نتایج آزمایشها به دلیل انجام کنش و واکنشهای ناشی از حضور آلاینده‌های دیگر، دچار تغییر شوند.

• استفاده از روش‌های زیستی، با توجه به سازگاری با محیط و یاری گرفتن از خود طبیعت برای کاهش آلودگی‌های آن و نیز نیاز به هزینه پایین و فناوری ساده، راهکاری مناسب در زمینه حفظ محیط زیست و کنترل آلاینده‌هاست.

• هنگام بالا بودن غلظت آلاینده در فاضلاب روش ترسیب از جمله موثرترین روش‌های تصفیه محسوب می‌شود.

به‌منظور بررسی و مقایسه کمی روش‌های تصفیه، چند نمونه از این

جدول ۱. مقایسه روش‌های تصفیه فاضلاب آلوده به کروم (VI)

مرجع	pH محیط	ظرفیت جذب کروم (VI) (mg/g)	ویژگی بارز	روش
[۹]	<۴	۱۰/۰۳	ساده ارزان دارای بازده بالا	لیمونیت
[۲۰]	۳/۰	۵۰/۹۵		زغال سنگ (KK)
[۳۴]	۲/۰	۱۳۱/۵۶		پوست موز
[۳۱]	۱/۰	۲۱۸		گرد صمغ میوه‌ها
[۴۳]	۷/۰	۲/۱۸	سطح تماس بالای نانومواد	نانوذرات هیدروکسی آپاتیت
[۵۰]	۴	۲۰/۳		نانولوله‌های کربنی (SWNT)
[۶۳]	۲	۱۵۰	قابلیت جداسازی انتخابی آلاینده	غشای PA6@FexOy
[۷۱]	۲	۵۷/۶۷۱	امکان بازیابی مجدد فلزات	رزین سنتزی بر پایه لیگنین
[۷۴]	۷/۸	-	کاهش لجن تولیدی در انتهای فرایند هزینه بالای عملیاتی	روش‌های الکتروشیمیایی
[۹۲]	۴	۱/۳۷۸۷	قابلیت حذف همزمان آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین	نانوذرات تیتانیم دی اکسید
[۸۴]	۷-۸	۱۶/۷	سازگاری با محیط زیست وابستگی عملکرد به عوامل فیزیکی	زیست توده متیل دار شده اسپیرولینا پلیتنسیس
[۸۷]	۲	۶۱/۵		اسپوره‌های باسیلوس
[۸۸]	۴/۳-۵/۵	۲۷۵/۶		زیست‌توده قارچی پنسیلیوم کریسوژنام
[۹۱]	۸	۲/۲۹۹	تولید حجم بالای لجن‌های	هموتیت
[۹۱]	۸	۱/۹۵۵	آبدار در انتهای فرایند	ژئوتیت

- cetyltrimethylammonium bromide", *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 183-191,(2013).
- [14] Santhana Krishna Kumar, A., Sing Kakan, S., Rajesh, N., "A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium", *Chemical engineering*, 230,328-33,(2013).
- [15] Ramos, E., Ortega, L., Conreras, A., Olguin, T., "Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds", *Hazardous Materials*, 172, 1527-1531,(2009).
- [16] Fu, F., Han, W., Tang, B., Hu, M., Cheng, Z., "Insights into environmental remediation of heavy metal and organic pollutants: Simultaneous removal of hexavalent chromium and dye from wastewater by zero-valent iron with ligand-enhanced reactivity", *Chemical Engineering* 232, 534-54,(2013).
- [۱۷] رحمانی، ع.، نوروزی، ر.، صمدی، م. ت.، شیرزاد سببانی، م.، "حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی پودر آهن تجاری؛ مطالعه سینتیکی و تعادلی"، *مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان*، ۱۸، ۳۹-۳۳، (۱۳۹۰).
- [18] Oladoja, N. A., Olodade, I. A., Alimi, O. A., Akinnifesi, T. A., Olaremu, G. A., "Iron incorporated rice husk silica as a sorbent for hexavalent chromium attention in aqueous system", *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 2691-2702,(2013).
- [19] Cerqueira, S., Romao, L. P. C., Lucas, S. C. O., Fraga, L. E., Simoes, M. L., Hammer, P., Lead, J. R., Mangoni, A. P., Mangrich, A. S., "Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium(VI) by tropical peat and humin", *Fuel*, 91, 141-146, (2012).
- [20] Gode, F., Pehlivan, E., "Chromium adsorption by brown coals", *Energy Sources*, 28, 447-457, (2006).
- [21] Oliveria, Q. L., Oliveria, C. A., Guilherme, R. G., "Removal of As(V) and Cr (VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry", *Hazardous Materials*, 151, 280-284, (2007).
- [22] Lavani, S. B., Hubner, A., Wiltowski, T. S., "Metal removal from process water by lignin", *Environmental Technology*, 18, 1163-1168, (1997).
- [23] Albadarin, A. B., Al-Muhtaseb, A., Al-Iqtah, N. A., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M., "Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts", *Chemical Engineering Journal*, 169, 20-30, (2004).
- [24] Malkoc, E., Nuhoglu, Y., "Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste", *Chemical Engineering Science*, 61, 4363-4372, (2006).
- [25] Malkoc, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., "Adsorption of chromium(VI) on pomace – an olive oil industry waste : Batch and column studies", *Hazardous Mater* 138, 142-151, (2006).
- [26] Erdem, M., Altundogan, H. S., Turan, M. D., Tumen, F., "Hexavalent chromium removal by ferrchromium slag", *Hazardous Mater*, 126, 176-182, (2005).
- [27] Raji, C., Anirudhan, T. S., "Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide- grafted sawdust: kinetics and thermodynamic", *Water Research*, 32, 3772-3780, (1998).
- با توجه به موارد یاد شده برای انتخاب روش مناسب در فرایندهای تصفیه، باید عوامل متفاوتی را در نظر گرفت. از میان روش‌های موجود در سال‌های اخیر، فرایند جذب سطحی به دلیل تولید و توسعه مواد ارزان قیمت و قابل دسترس برای حذف و کنترل آلودگی در محیط‌های مایه و نیز سادگی انجام فرایند بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است. طیف چنین موادی بسیار گسترده است و انواع مختلفی از مواد آلی و ضایعات صنعتی و کشاورزی را در بر می‌گیرد.

مراجع

- [1] Noori Sepehr, M., Amrane, A., Aldin Karimaian, K., Zarrabi, M., Ghaffari, H. R., "Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: Characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study", *Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45,635-647, (2014).
- [2] Richard, F. C., Bourg, A. C. M., "Aqueous geochemistry of chromium: a review", *Water Research*, 77, 157-165,(1991).
- [3] Anderson, R. A., "Essentiality of Cr in humans", *Science of the Total Environment*, 86,75-81,(1989).
- [4] Anderson, R. A., "Chromium as an essential nutrient for humans", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26, 35-41,(1997).
- [5] Acar, F. N., Malkoc, E., "The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. Bioresour", *Technology*, 94, 5-13,(2004).
- [6] Barakat, M. A., "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian Journal of chemistry*, 4, 361-377,(2011).
- [7] Chauhan, D., Sankaramakrishnan, N., "Modeling and evaluation on removal of hexavalent chromium from aqueous systems using fixed bed column", *Hazardous Materials*, 185,55-62,(2011).
- [8] Singha, S., Sarkar, U., Mondal, S., Saha, S., "Transient behavior of packed column of *Eichhornia crassipes* stem for the removal of hexavalent chromium", *Desalination*, 297, 48-58,(2012).
- [9] Baig, S. A., Wang, Q., Lu, X., Xu, X., "Removal of hexavalent chromium by limonite in aqueous solutions", *Hydrometallurgy*, 138, 33-39,(2013).
- [10] Baral, S., Das, N., Rath, P., Chaudhury, R., "Chromium (VI) removal by calcined bauxite", *Biochemical Engineering Journal*, 34, 69-75,(2006).
- [11] Erdem, M., Altundogan, H. S., Tumen, F., "Removal of hexavalent chromium by using heat activated bauxite", *Minerals Engineering*, 17, 1045-1052,(2004).
- [12] Santhana Krishna Kumar, A., Ramachandram, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N., "Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium", *Chemical engineering*, 211-212, 396-405,(2012).
- [13] Wu, Y., Luo, H., Wang, H., Wang, C., Zhang, J., Zhang, Z., "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphen modified with

- [28] شاه محمدی حیدری، ز.، خواجه، م.، "اثر تغییرات جرم جاذب خاک اره بر سینتیک جذب فلز کروم در محیط آبی"، محیط شناسی، ۵۶، ۶۸-۶۱، (۱۳۸۹).
- [29] Oliveira, E. A., Montanher, S. F., Andrade, A. D., Noibrega, J. A., Rollemberg, M. C., "Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran", *Process Biochem*, 40, 3485-3490, (2005).
- [30] نامنی، م.، علوی مقدم، س. م.، ر.، آرامی، م.، "مطالعه جذب تعادلی کروم شش ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از سبوس برنج"، علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۱۰، ۱۹۵-۱۸۵، (۱۳۸۵).
- [31] Samantaroy, S., Mohanty, A. K., Misra, M., "Removal of hexavalent chromium by kendu fruit gum dust", *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1485 - 1494, (1997).
- [32] مسعودی نژاد، م.، ر.، یزدان بخش، ا. ر.، "حذف کروم و نیکل از منابع آلوده به فاضلاب با استفاده از عصاره میوه بلوط"، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی سمنان، ۶، ۱۴-۷، (۱۳۸۳).
- [33] Shen, Y. S., Wang, S. L., Tzou, Y. M., Yan, Y. Y., Kuan, W. H., "Removal of hexavalent cr by coconut coir and derived chars- The effect of surface functionality", *Bioresource Technology*, 104, 165-172, (2012).
- [34] Memon, R., Memon, Q., Bhangar, I., Hallam, R., Allen, C., "Banana peel: Agreeen and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70, 232-237, (2008).
- [35] Lu, G. Q., Zhao. X. S., "Nanoporous Materials: science and engineering, Series on Chemical Engineering", World Scientific Publishing Company, London, 4, 1-13, (2004).
- [36] Shao, M., Ning, F., Zhao, J., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X., "Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins", *Journal of the American Chemical Society*, 134, 1071-1077, (2012).
- [37] Zhang, L., Wu, N., Wei, H., "Efficient removal of heavy metal ions with biopolymer template synthesized mesoporous titania beads of hundreds micrometers in size", *Environmental Science and Technology*, 46, 419- 425, (2012).
- [38] Wu, R., Qu, J., Chen, Y., "Magnetic powder MnO-Fe₂O₃ composit – a novel material for the removal of azo-dye from water", *Water Research*, 39, 630-638, (2005).
- [39] Yaun, P., Liu, D., Fan, M., Yang, D., Zhu, R., Ge, F., Zhu, J., He, H., "Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by the diatomite- supported/ unsupported magnetite nanoparticles", *Hazardous Materials*, 173, 614-621, (2009).
- [40] Li, T., Chen, S., Wu, L., "Preparation of an ion-imprinted fiber for the selective removal of Cu²⁺", *Langmuir*, 27, 6753-6758, (2011).
- [41] Haidar, S., Park, Y., "Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution", *Membrane Science*, 328, 90-96, (2009).
- [42] Neghlani, P., Rafizadeh, M., Taromi, F., "Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofibers membranes for adsorption of metal ions: comparison with microfibers", *Hazardous Materials*, 186, 182-189, (2011).
- [43] Asgari, G., Rahmani, A. R., Faradmal, J., Mohammadi, A. M., "Kinetic and isotherm of hexavalent chromium adsorption onto Nano Hydroxyapatite", *RHS(Royal Horticultural Society)*, 12, 45-53, (2012).
- [44] Luo, C., Wei, R., Guo, D., Zhang, S., Yan, S., "Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for removal of cadmium from aqueous solutions", *Chemical engineering*, 225, 406-415, (2013).
- [45] Ren, X., Chen, C., Nagastu, M., Wang, X., "Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review", *Chemical engineering*, 170, 395-410, (2011).
- [46] Balasubramanian, K., Burghard, M., "Chemically functionalized carbon nanotubes", *Small*, 1 180-192, (2005).
- [47] Vukovic, G. D., Marinkovic, A. D., Colic, M., Ristic, M. D., Aleksic, R., Peric-Grujic, A. A., Uskokovic, P. S., "Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine- functionalized multi-walled carbon nanotubes", *Chemical engineering*, 157, 238-248, (2010).
- [48] Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y., Shi, J., "Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite", *Hazardous Materials*, 137, 934-942, (2006).
- [49] Cunha, C., Panseri, S., Iannazzo, D., Piperno, A., Pistone, A., Fazio, M., Russo, A., Marcacci, M., Galvagno, S., "Hybrid composites made of multiwalled carbon nanotubes functionalized with Fe₃O₄ nanoparticles for tissue engineering applications", *Nanotechnology*, 23, 465102, (2012).
- [50] Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S. J., Oh, J., Ryu, J., Yoon, Y., "Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes", *Separation and Purification Technology*, 106, 63-71, (2013).
- [51] Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., Yan, S., "Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal" *Chemical engineering*, 234, 256-265, (2013).
- [52] Agrawal, A., Pal, C., Sahu, K., "Extractive removal of chromium(VI) from industrial waste solution", *Hazardous Materials*, 159, 458-464, (2008).

- [53] Yangde, Z., "The roles of hydrochloric acid and polyethylene glycol in magnetic fluids", *Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 1328–1334, (2008).
- [54] Li, Q., Xuan, Y., "Experimental investigation on heat transfer characteristics of magnetic fluid flow around a fine wire under the influence of an external magnetic field", *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33, 591–596, (2009).
- [55] Hourmkumnuard, K., Chantrapornchai, C., "Parallel simulation of concentration dynamics of nano-particles in high gradient magnetic separation", *Simulation Modelling Practice and Theory*, 19, 847–871, (2011).
- [56] Wang, Q., Guan, Y., Ren, X., Yang, M., Liu, X., "Application of magnetic extractant for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution in high gradient magnetic separator", *Chemical engineering*, 183, 339–348, (2012).
- [57] Feini, L., Guliang, Z., Qin, M., Hogzi, Z., "Performance of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membrane in Metal Effluent Treatment", *Chemical Engineering Science*, 16, 441–445, (2008).
- [58] غلامی، م.، محمدی، ح.، عامری، ا.، رحیمی، م.، "استفاده از فن آوری اسمز معکوس جهت حذف کروم از پساب صنایع آبکاری"، *مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان*، ۱۳، ۹۳–۸۳، (۱۳۸۷).
- [59] Korus, I., Loska, K., "removal of Cr (III) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration", *Desalination*, 247, 390–395, (2008).
- [60] Izadpanah A., Javidnia, A., "The ability of a nanofiltration membrane to remove hardness and ions from diluted seawater", *Water Research*, 4, 283–294, (2012).
- [61] حسینی، ا. ح.، برقی، س. م.، محمدی، م.، "بررسی عملکرد سیستم غشایی نانوفیلتراسیون در حذف فلزات سنگین نیکل، کروم و کادمیوم از فاضلاب‌های صنعتی"، *علوم و تکنولوژی محیط زیست*، ۱۴، ۱۲–۱، (۱۳۹۱).
- [62] Xu, G. R., Wang, J. N., Li, C. J., "Preparation of hierarchically nanofibrous membrane and its high adaptability in hexavalent chromium removal from water", *Chemical engineering*, 198–199, 310–317, (2012).
- [63] Ju, L., Li, C. Y. J., Wang, J. N., Cheng, J., "PA6@FexOy nanofibrous membrane preparation and its strong Cr(VI)- removal performance", *Chemical Engineering*, 220, 294–301, (2013).
- [64] Li, C.-J., Zhang, S. S., Wang, J. N., Liu, T. Y., "Preparation of polyamides 6 (PA6)/Chitosan@FexOy composite nanofibers by electrospinning and pyrolysis and their Cr(VI)-removal performance", *Catalysis Today* 224, 94–103, (2013).
- [65] Muthuraman, G., Teng, T., Peng Leh, C., Norli, I., "Use of bulk liquid membrane for the removal of chromium (VI) from aqueous solution with tri-n-butyl phosphate as a carrier", *Desalination*, 249, 884–890, (2009).
- [66] Bhowal, A., Bhattacharyya, G., Inturu, B., Datta, S., "Continuous removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane in a modified spray column", *Separation and Purification Technology*, 99, 69–76, (2012).
- [67] زیوردار، م.، رحیمی، ر.، شعرانی، ع.، سهرابی کاشانی، ا.، "بررسی و مقایسه روش‌های حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی"، *دوماهانه مهندسی شیمی ایران*، ۱۰، ۲۱–۱۵، (۱۳۸۳).
- [68] Bajpai, S., Gupta, S. K., Dey, A., Jha, M. K., Bajpai, V., Joshi, S., Gupta, A., "Application of Central Composite Design approach for removal of chromium(VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling optimization, and study of interactive variables", *hazardous materials*, 227–228, 436–444, (2012).
- [69] شیرزاد سبینی، م.، صمدی، م. ت.، عزیزیان، س.، ملکی، ا.، ضرابی، م.، "حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی رزین آنیونی بازی قوی: مطالعه تعادلی و سینتیکی"، *آب و فاضلاب*، ۳، ۱۸–۱۰، (۱۳۹۰).
- [70] Gode, F., Pehlivan, E., "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins", *Hazardous Materials*, 119, 175–182, (2005).
- [71] Ling, F. B., Song, Y. L., Huang, C. P., Zhang, J., Chen, B. H., "Adsorption of hexavalent chromium on a lignin-based resin: Equilibrium thermodynamics and kinetics", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1301–1308, (2013).
- [72] Neagu, V., Mikhalovsky, S., "Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines)", *Hazardous Materials*, 183, 533–540, (2010).
- [73] Alvarado, L., Rodriguez, L., Chen, A., "Integration of ion exchange and electro-dionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater", *Separation and Purification Technology*, 105, 55–62, (2013).
- [74] Mouedhen, G., Fki, M., Wery, M., Ayedi, H. F., "Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena", *Hazardous Materials*, 168, 983–991, (2009).
- [75] رضایی، ع.، حسینی، ه.، بیگی، ح.، درویشی چشمه سلطانی، ر.، "امکان سنجی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی به روش انعقاد الکتریکی به صورت دو قطبی آلومینیوم-آلومینیوم"، *آب و فاضلاب*، ۲، ۱۲۸–۱۲۲، (۱۳۹۲).
- [76] Rengaraj, S., Venkataraj, S., Yeon, J., Kim, Y., Pang, G. K. H., "Preparation characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for reduction of Cr(VI) under UV light illumination", *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 157–165, (2007).
- [77] Liu, X., Pan, L., Zhao, Q., Lv, T., Zhu, G., Chen, T., Lu, T., "UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr (VI)", *Chemical Engineering*, 183, 238–243, (2012).
- [78] Akhavan, Q., "Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol", *Carbon*, 49, 11–18, (2011).

- [79] Yanga, J. K., Leeb, S. M., Farrokhic, M., Giahid, O., Shirzac Sibonic, M., "Photocatalytic removal of Cr (IV) with illuminated TiO_2 ", *Desalination and Water Treatment*, 46, 375-380, (2012).
- [۸۰] شیرزاد سبینی، م.، صمدی، م. ت.، رحمانی، ع. ر.، ختایی، ع. ر.، بردبار، م.، سمرقندی، م. ر.، " حذف فتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی و نیکل دو ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از اشعه uv در حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم"، *مجله سلامت و محیط*، ۳، ۲۷۰-۲۶۱، (۱۳۸۹).
- [81] Braket, M. A., Chen, Y. T., Huang, C. P., "Removal of toxic cyanide and Cu (II) ions from water by illuminated TiO_2 catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 53, 13-20, (2004).
- [82] Brierley, C. L., "Bioremediation of metal-contaminated surface and ground water," *Geomicrobial*, 8, 201-223, (1990).
- [83] Park, D., Yun, Y. S., Park, J. M., "Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons", *Hazardous Materials*, 137, 1254-1257, (2006).
- [84] Finocchio, E., Lodi, A., Solisio, C., Converti, A., "Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process", *Chemical Engineering* 156, 264-269, (2010).
- [85] Guibal, E., Bertagnolli, C., Gurgel, M., "Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*", *Chemical Engineering*, 237, 362-371, (2014).
- [86] Dittert, I. M., Brandao, H. L., Pina, F., Silva, E. A. B., Guelli, S. M. A., Souza, U., Augusto, A., Botelho, C., Boaventura, R., Vilar, V., "Integrated reduction/oxidation reactions and sorption processes for Cr(VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae", *Chemical Engineering*, 237, 443-454, (2014).
- [87] Sahin, Y., Ozturk, A., "Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by bacterium *Bacillus thuringiensis*", *Process Biochemistry*, 40, 1895-1901, (2005).
- [88] Deng, S., Ting, Y. P., "Polyethylenimine- modified fungal biomass as high capacity biosorbent for Cr (VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms", *Environmental Science and Technology*, 39, 8490-8496, (2005).
- [89] Sadettin, S., Donmez, G. G., "Simultaneous bioaccumulation of reactive dye and chromium (VI) by using thermophil *Phormidium* sp", *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 175-180, (2007).
- [90] Zoubolis, A. I., Matis, K. A., "Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines", *Water Research*, 29, 1755-1760, (1995).
- [91] Ajouyed, O., Hyrel, C., Ammari, M., Allal, L., Marmier, N., "Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum hydroxides: Effect of PH, ionic strength and initial concentration", *Hazardous Materials*, 174, 616-622, (2010).
- [92] KU, Y., Jung, I. L., "Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions By UV Irradiation with the Presence of Titanium dioxide", *Water Res*, 35, 135-142, (2001).