

جداسازی کروم (VI) از فاضلاب آبکاری با استفاده نانوذره مغناطیسی آهن

تکتم شهریاری^{۱*}، زینب مجتهدزاده^۱

۱. گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>فاضلاب صنعت آبکاری، حاوی مقدار بالایی فلز کروم می‌باشد. در این تحقیق حذف کروم (VI) توسط نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 از فاضلاب صنعت آبکاری مورد مطالعه قرار گرفت. فاضلاب مورد آزمایش از کارگاه آبکاری واقع در شهرک صنعتی پایتخت تهیه گردید. نانوذره مورد آزمایش دارای قطر متوسط ذره‌ای ۳۰ نانومتر بود. در این تحقیق پارامترهای pH، میزان نانوذره، مدت زمان واکنش، دما و تأثیرات آن‌ها بر فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، حذف بهینه کروم در مدت زمان ۶۰ دقیقه و pH حدود ۳، میزان نانوذره ۱ g/L در دمای $25^\circ C$ به دست آمد. همچنین به منظور بررسی مکانیزم جذب، ثابت ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ با داده‌ها تطبیق داده شد. نتایج نشان داد که ایزوترم فروندلیچ مدل مناسب‌تری می‌باشد. برای بررسی سینتیک جذب از مدل‌های شبه کاذب درجه اول و دوم استفاده شد که سینتیک جذب کروم از مدل درجه دوم پیروی کرد.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۳۱ خرداد ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۲۵ آذر ۹۴ پذیرش نهایی: ۱۸ بهمن ۹۴</p> <p>کلمات کلیدی: جذب فاضلاب آبکاری فلز سمی کروم نانوذره مغناطیسی</p>
حقوق ناشر محفوظ است.	* عهده‌دار مکاتبات Tshshahriari@ut.ac.ir

۱- مقدمه

به دلیل وجود عناصر و ترکیبات سمی و مضر در فاضلاب‌های صنعتی، تخلیه آن‌ها به محیط‌زیست منجر به آلودگی‌های زیست‌محیطی فراوانی می‌شود [۱]. فاضلاب صنایع آبکاری، دباغی، نساجی، رنگ و صنایع فلزی حاوی مقدار زیادی کروم هستند [۲، ۳، ۴، ۵].

آبکاری صنعتی است که طی آن سطح یک فلز از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی با فلزی مانند کروم روکش می‌شود. اصطلاح کروماته کردن به عملیات شیمیایی و الکتروشیمیایی فلزات و پوشش‌های فلزی در محلول‌هایی اطلاق می‌شود که در آن‌ها اسید کرومیک، کرومات یا دی کرومات جزء اصلی باشد [۶، ۷]. ساده‌ترین حالت کروم (VI) یون کرومات (CrO_4^{2-}) است [۸]. کروم در حالت شش ظرفیتی آن بسیار سمی است [۹]. تحقیقات سال‌های اخیر نشان دادند که نانو اکسیدهای آهن جاذبه‌ای اقتصادی هستند که حاوی ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب سریع بوده و به سادگی بازیافت می‌شوند. حذف رنگ‌های آزو (قرمز ۱۲۰ و ۲،۴ پیریدیل‌آزو رزورسینول) از محلول آبی با استفاده از نانوذره اکسید مغناطیسی آهن در شرایط بهینه مقدار نانوذره ۶۰ mg و pH حدود ۲/۵ تقریباً ۹۸٪ حذف را نشان داد و ماکزیمم ظرفیت جذب برای رنگ‌های مذکور به ترتیب ۱۶۶/۶۷ و ۴۹/۲۶ mg/g بود [۱۰]. حذف آرسنیک از آب‌های زیرزمینی با نانوذرات مذکور که توسط ضایعات بوکسیتی در محلول آمونیاک به دست آمد بیانگر ظرفیت جذب بالای آرسنیک توسط نانوذره اکسید آهن می‌باشد [۱۱]. حذف یون‌های نیکل، سرب و کادمیوم از آب توسط نانوذرات اکسید آهن دارای گروه‌های عاملی کربوکسی متیل-B-سیکلودکسترین نشان داد که اتصال پلیمر به نانوذرات به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل توانایی جذب را افزایش می‌دهد و ظرفیت جذب به قدرت یونی بستگی دارد [۱۲]. حذف و بازیافت سرب از فاضلاب توسط نانوجاذب‌های مغناطیسی اکسید آهن مورد بررسی قرار گرفته و pH مناسب در این تحقیق حدود ۵/۵ بود، همچنین زمان تعادلی جذب در طی آزمایش‌ها ۳۰ دقیقه به دست آمد [۱۳]. حذف سرب از محیط آبی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با گروه عاملی آمینو نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالای نانوذره مذکور بوده و از مدل سینتیکی درجه دوم و جذب شیمیایی تبعیت کرد. در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH حدود ۵، ماکزیمم ظرفیت جذب ۴۰/۱۰ mg/g صورت گرفت [۱۴]. جذب سطحی

کادمیوم روی نانوذره $CuFe_2O_4$ و حذف آن از محیط‌های آبی نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۶ میزان جذب از ۰/۸۵ به ۹۹/۹٪ افزایش یافت [۱۵]. حذف کروم (VI) توسط نانوذرات مغناطیسی آهن با گروه عاملی نشاسته از محیط آبی نشان داد که بالاترین ظرفیت جذب در pH حدود ۲ صورت گرفته و غلظت اولیه کروم ۴ mg/L بود [۱۶]. تحقیقات مذکور کارایی بالای نانوذرات را در حذف و جداسازی آلاینده‌ها نشان داد.

تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که حذف آلاینده‌ها توسط نانوذرات مغناطیسی در محیط آبی صورت گرفته است. برای افزایش کیفیت پساب جهت استفاده در آبیاری زمین‌های کشاورزی و دفع آن به آب‌های سطحی و چاه، فناوری باید در عمل قادر به حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها باشد؛ بنابراین در این تحقیق حذف کروم (VI) با غلظت بالا از فاضلاب آبکاری توسط نانوذره مغناطیسی آهن مورد آزمایش قرار گرفته و فلز سمی قابل جداسازی از نانوذره و استفاده مجدد در صنعت مورد ذکر می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

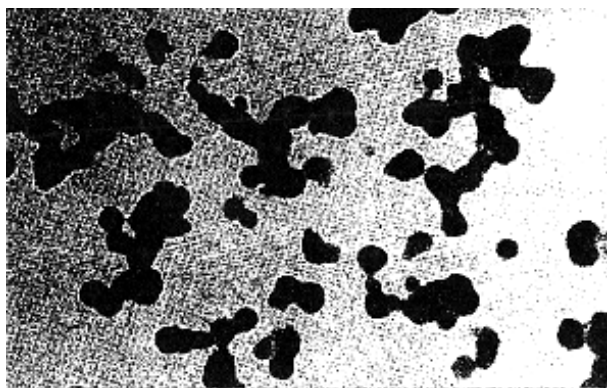
۱-۱- مواد

نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 مورد استفاده در آزمایش‌های این مطالعه دارای اندازه متوسط ذره‌ی ۳۰ نانومتر، درصد خلوص ۹۹٪ و سطح ویژه $55 m^2/g$ بود. از سود و اسید سولفوریک مرک آلمان برای تهیه محلول‌های ۱N، ۰/۱ به ترتیب برای تنظیم pH محلول و احیا دانه‌های مغناطیسی استفاده شد.

از همزن IKA RCT basic، pH متر Metrohm 691، ترازوی دیجیتالی METTLER AE200 استفاده شد. مقدار Cr(VI) با دستگاه UV-Vis Spectrophotometer, HACH، DR5000 اندازه‌گیری شد.

۲-۲- روش

ابتدا فاضلاب تهیه‌شده از کارگاه آبکاری زمانی واقع در شهرک صنعتی پایتخت به منظور حذف آلاینده کروم تحت آزمایش قرار گرفت. مقدار کروم (VI) موجود در آن ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شد. این پساب در ابتدا pH حدود ۱ داشت. فاضلاب کروم دار در تماس با نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 قرار گرفت. پس از انجام آزمایش پساب حاصل برای اندازه‌گیری میزان کروم جمع‌آوری شد. جاذب حاوی آلاینده از طریق میدان مغناطیسی خارجی آهنربای نعلی جدا شد.

شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری Fe_3O_4

را رقیق کرده تا قابل اندازه گیری توسط دستگاه باشد. هر آزمایش با ۳ بار تکرار صورت گرفت. شکل ۱ مراحل انجام آزمایش را نشان می دهد.

۲-۳- مراحل تحقیق

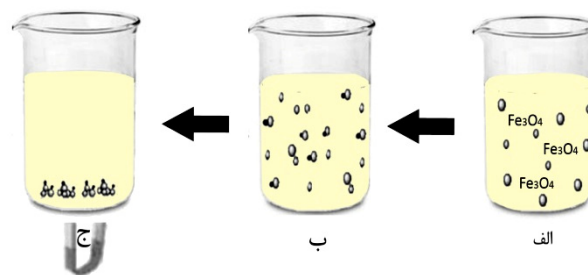
در این تحقیق به بررسی عملکرد فرآیند نانو ذره مغناطیسی Fe_3O_4 در حذف آلاینده کروم از فاضلاب پرداخته می شود. همچنین نقش و تأثیر پارامترهایی مانند pH، زمان انجام آزمایش، میزان نانو ذره و دما تحت آزمایش قرار گرفته و مکانیسم و سینتیک جذب مورد بحث و بررسی واقع می شود.

۳- نتایج و تحلیل یافته ها

در روش حذف کروم فاضلاب در تماس با نانو ذره قرار گرفته و سطوح جاذب نانو ذره جایگاهی برای جذب آلاینده می باشد. بدین طریق آلاینده جذب نانو ذره می گردد. ساختار نانو ذره مورد بررسی، توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مطابق شکل ۲ تعیین شد.

نتایج حاصل از آزمایش و درصد حذف کروم با غلظت اولیه 5000 mg/L در pHهای متفاوت در شکل ۳ و جدول ۱ آورده شده است. برای تعیین pH بهینه آزمایشها در دمای اولیه 25°C ، زمان آزمایش 60 min و میزان نانو ذره 1 g به ازای 100 میلی لیتر فاضلاب انجام شد.

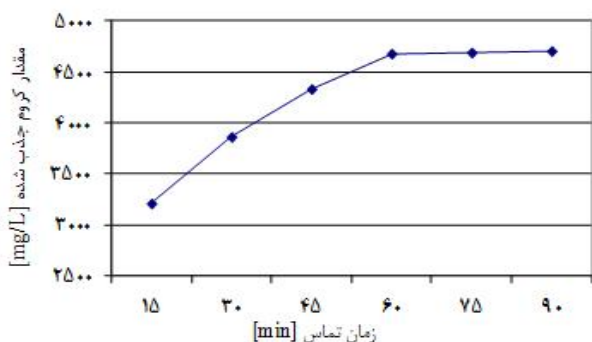
با توجه به جدول ۱، کاهش pH موجب افزایش جذب کروم می شود. در شرایط اسیدی ملایم، گونه های غالب کروم به شکل آنیون های CrO_4^{2-} و $HCrO_4^-$ با نسبت بیشتر $HCrO_4^-$ هستند. در pH کم، مکان های جذب با یون H^+ بار مثبت یافته و در نتیجه جاذبه الکترواستاتیک بین سطح جاذب و آنیون های کروم (VI) و به تبع آن میزان جذب افزایش می یابد.



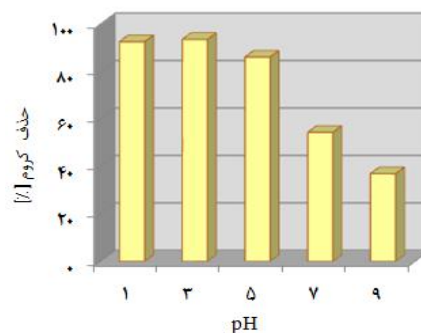
شکل (۱) مراحل جذب کروم توسط نانو ذره Fe_3O_4 و جداسازی آن: الف- نانو ذرات مغناطیسی آهن در فاضلاب، ب- جذب کروم توسط نانو ذرات و ج- جداسازی مغناطیسی نانو ذرات همراه با کروم جذب شده

ذرات مذکور توسط اسید سولفوریک 0.1 N شسته و بازیافت شد. سپس نانو ذره مغناطیسی توسط هیدروکسید سدیم 0.1 N احیا شده و با آب مقطر شسته شد.

تنظیم pH از ۱ تا ۹ توسط اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم 0.1 N ، با در نظر گرفتن شرایط تخلیه به محیط زیست و به منظور تعیین pH بهینه صورت گرفت. دمای آزمایشها 15°C تا 30°C و زمان 15 تا 90 min در نظر گرفته شد. به جهت معلق شدن نانو ذرات در محلول و تماس جاذب و جذب شوند، آزمایشها با دور بهینه همزن 200 rpm انجام شد [۱۷]. در صورت عدم معلق شدن کامل ذرات چون با یک روش تمام آزمایشها انجام شد، خطای احتمالی در بازه یکسان بوده در نتیجه در مقایسه نتایج نهایی تأثیری نداشت. قبل و پس از انجام آزمایشها میزان کروم نمونه ها بر اساس روش های استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت [۱۸]. پس از آزمایش جهت تعیین غلظت کروم باقیمانده، نمونه برداری توسط ظروف پلی پروپیلن 200 میلی لیتری صورت گرفت. نمونه ها در دمای 4°C نگهداری شده و قبل از مدت 24 ساعت از انجام آزمایش اندازه گیری شد. در این تحقیق جهت اندازه گیری غلظت کروم، از دستگاه اسپکتروفتومتر (HACH, DR5000) در طول موج 540 نانومتر استفاده شد. ابتدا یکی از سل ها با 10 میلی لیتر نمونه پر شده، مطابق دستورالعمل دستگاه در جایگاه قرار داده و دستگاه در حالت صفر قرار گرفت. سپس سل دوم را هم با 10 میلی لیتر نمونه پر کرده و به آن معرف از پیش آماده شده کروم که حاوی دی فنیل کاربازاند است اضافه شد. در صورت وجود کروم رنگ محلول ارغوانی خواهد شد. پس از 5 دقیقه آن را داخل دستگاه قرار داده و مقدار کروم بر حسب میلی گرم بر لیتر خوانده شد. با توجه به این نکته که محدوده قرائت دستگاه محدود می باشد لازم است که غلظت های بالای کروم



شکل (۴) مقایسه جذب کروم در زمان‌های متفاوت آزمایش با استفاده از نانوذره مغناطیسی در غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L



شکل (۳) مقایسه درصد حذف کروم در pH های مختلف با استفاده از نانوذره مغناطیسی با غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L

جدول (۱) مقایسه کروم اولیه و نهایی پس از آزمایش با نانوذره مغناطیسی در pH های مختلف و غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L

انحراف معیار	pH اولیه	غلظت کروم نهایی (میانگین) (mg/L)
۱/۸۱	۱/۰۴	۳۶۹/۸
۰/۵	۳/۱	۳۲۲/۵
۲/۱	۵/۰۷	۶۹۳/۲۵
۱/۷	۶/۹۵	۲۲۸۱/۰۱
۱/۳۶	۹/۱۲	۳۱۵۲/۳۷

جدول (۲) مقایسه کروم اولیه و نهایی پس از آزمایش با نانوذره مغناطیسی در زمان‌های متفاوت و غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L

زمان آزمایش (min)	غلظت کروم نهایی (میانگین) (mg/L)	انحراف معیار	درصد حذف (%)
۱۵	۱۷۹۰/۶	۳/۵	۶۴/۱۹
۳۰	۱۱۳۸/۲۱	۳/۳	۷۷/۲۳
۴۵	۶۶۸/۶۵	۱/۵	۸۶/۶۳
۶۰	۳۲۲/۵	۰/۵	۹۳/۵۵
۷۵	۳۱۱/۳	۱/۲	۹۳/۷۷
۹۰	۲۹۶/۵۳	۳/۰۹	۹۴/۰۷

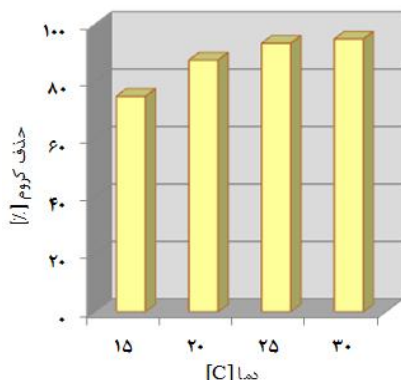
بررسی نقطه ایزوالکتریک نشانگر تأثیر pH بر بار مولکولی می‌باشد. برای کاتیونهای مذکور pH بین ۷ تا ۱۲ و آنیون فسفات که تمایل به جذب پروتون‌ها دارد، pH کمتر از نقطه ایزوالکتریک آب یعنی کمتر از ۷ بود؛ بنابراین با کاهش pH راندمان حذف آنیون‌ها افزایش می‌یابد [۲۱].

برای تعیین زمان بهینه، آزمایش‌هایی در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ min انجام گرفت. با توجه به نتایج (شکل ۴ و جدول ۲)، زمان بهینه ۶۰ min در نظر گرفته شد. با افزایش زمان آزمایش میزان حذف تا زمانی که مکان‌های جذب اشباع شوند، افزایش می‌یابد و از آن پس با افزایش زمان

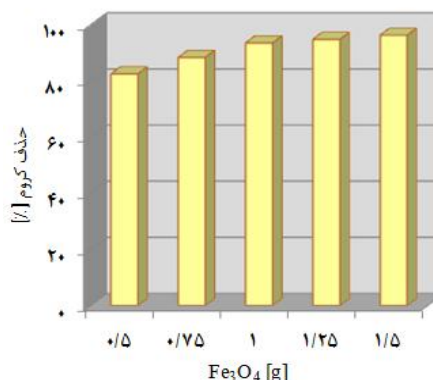
تحت شرایط اسیدی قوی میزان جذب کاهش می‌یابد. در این شرایط، گونه کروم غالب به فرم H_2CrO_4 می‌باشد، بنابراین جذب الکترواستاتیک قوی بار منفی گونه کروم با سطح پروتونه شده جذب کاهش می‌یابد. در صورت افزایش pH، گونه کروم غالب CrO_4^{2-} می‌باشد، همچنین سطح پروتونه شده جذب ضعیف شده و منجر به کاهش جذب آنیون‌های کروم می‌گردد و جذب سطحی رخ می‌دهد. به علت همزمانی تبادل یونی و فعل و انفعال الکترواستاتیکی، جایگاه سطحی جذب توسط بارهای منفی یون‌های هیدروکسید اشغال شده و دافعه الکترواستاتیکی بین آنیون کروم و ذرات جذب حاوی بار منفی افزایش می‌یابد، بنابراین کارایی جذب سطحی با افزایش pH کاهش می‌یابد. نتایج آزمایش‌های انجام‌شده در این تحقیق نشان می‌دهد که میزان pH برای حذف کروم توسط نانوذره مغناطیسی حدود ۳ می‌باشد، زیرا گونه غالب کروم در این pH به صورت آنیون بوده و توسط جاذبه الکترواستاتیکی بین نانوذرات حاوی پروتون جذب می‌شود.

تحقیقات Singh و همکارانش روی حذف کروم (VI) با غلظت ۴ mg/L از محیط آبی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با گروه عاملی نشاسته نشان داد که بهترین pH برای حذف کروم حدود ۲ می‌باشد [۱۶]. نتایج تحقیقات Jing و همکارانش روی حذف کروم (VI) با غلظت ۱۰۰ mg/L توسط نانوذرات مغناطیسی متفاوت ($MnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$) نشان داد که pH عامل مؤثر جذب است [۱۹]. طبق گزارشات Liu و همکارانش روی حذف کروم (VI) توسط نانوذرات آهن صفر پیوند یافته به بستر اپیکلروهیدرین-کیتوزان عامل pH نقش مهمی در فرآیند دارد. ظرفیت احیا کروم با کاهش pH افزایش می‌یابد [۲۰]. مطالعات Ji روی حذف سه کاتیون نیکل، روی و مس و آنیون فسفات توسط نانوذره آهن صفر از محیط آبی و

جداسازی کروم (VI) از فاضلاب آبکاری با استفاده نانو ذره مغناطیسی آهن



شکل (۶) مقایسه درصد حذف کروم در دماهای مختلف با استفاده از نانو ذره مغناطیسی و غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L



شکل (۵) مقایسه درصد حذف کروم با میزان متفاوت نانو ذره Fe₃O₄ در غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L

جدول (۳) مقایسه کروم اولیه و نهایی پس از آزمایش با میزان متفاوت نانو ذره مغناطیسی در غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L

انحراف معیار	غلظت کروم نهایی (میانگین) (mg/L)	میزان نانو ذره (g)
۲/۲۵	۸۷۵/۳	۰/۵
۲/۴	۵۸۱/۰۲	۰/۷۵
۰/۵	۳۲۲/۵	۱
۱/۵۱	۲۵۹/۳۶	۱/۲۵
۲/۱۷	۱۸۶/۵	۱/۵

جدول (۴) مقایسه کروم اولیه و نهایی پس از آزمایش با نانو ذره مغناطیسی در دماهای متفاوت و غلظت کروم اولیه ۵۰۰۰ mg/L

انحراف معیار	غلظت کروم نهایی (میانگین) (mg/L)	دمای اولیه (°C)
۲/۰۳	۱۲۴۵/۲۱	۱۵
۲/۵۲	۶۱۳/۸۹	۲۰
۲/۲۹	۳۲۲/۵	۲۵
۰/۵	۲۴۶/۳۵	۳۰

بازدهی حذف تغییر کمی دارد و استفاده کردن بیش از حد آن صرفه اقتصادی ندارد، لذا به جهت صرفه جویی در میزان مصرف نانو ذره، به منظور یافتن سایر پارامترهای بهینه، آزمایش‌ها با میزان ۱ g نانو ذره انجام شد.

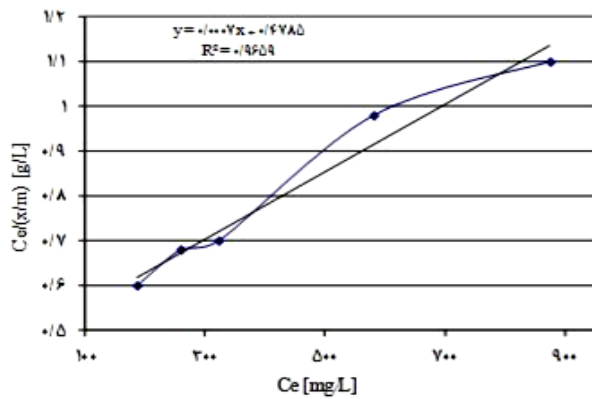
به منظور تعیین دمای بهینه، آزمایش‌هایی در دماهای مختلف ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰°C صورت گرفت. در این سری آزمایش‌ها زمان آزمایش ۶۰ min، میزان نانو ذره ۱ g و pH اولیه ۳ در نظر گرفته شد. تأثیر دمای اولیه آزمایش در میزان حذف کروم با نانو ذره در جدول ۴ و شکل ۶ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از آزمایش‌ها حاکی از آن است که واکنش‌های موجود در فرآیند جذب گرماگیر بوده و با افزایش دما به علت افزایش تحرک یون‌ها، میزان جذب افزایش می‌یابد

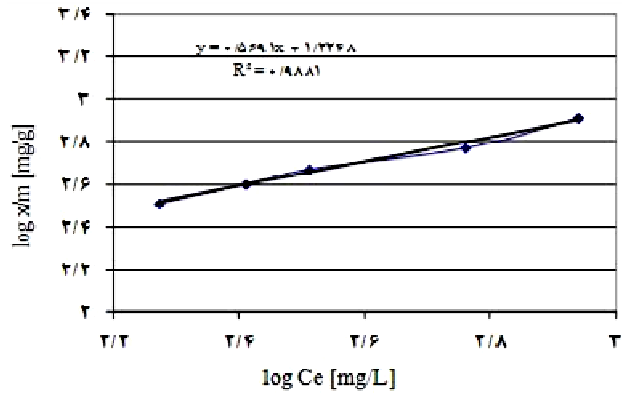
جذبی صورت نخواهد گرفت. در این آزمایش‌ها میزان نانو ذره ۱ g به از ۱۰۰ میلی لیتر فاضلاب، دما ۲۵°C و pH اولیه ۳ در نظر گرفته شد.

Jing و همکارانش به بررسی حذف کروم (VI) با نانو ذرات متفاوت مغناطیسی، زمان تماس را بین ۵ تا ۶۰ min در نظر گرفتند [۱۹]. تحقیقات Shen و همکارانش روی حذف یون‌های فلزی نیکل، مس، کادمیوم و کروم (VI) توسط نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن نشان داد که زمان تماس عامل مهمی در فرآیند جذب می‌باشد و با افزایش زمان آزمایش، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد [۲۲]. برای به دست آوردن میزان نانو ذره، آزمایش‌ها با میزان ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵ و ۱/۵ گرم نانو ذره مغناطیسی Fe₃O₄ به ازاء ۱۰۰ mL فاضلاب در pH حدود ۳، زمان ۶۰ min و دمای ۲۵°C صورت گرفت. نتایج در شکل ۵ و جدول ۳ آورده شده است. با توجه به این که جذب آلاینده توسط نانو ذرات در جایگاه‌های ویژه‌ای که در نانو ذرات وجود دارد، صورت می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان نانو ذره جایگاه‌های جذب افزایش یافته، در نتیجه درصد حذف کروم از فاضلاب افزایش می‌یابد و از مقدار باقیمانده آن در فاضلاب کاسته می‌شود.

Jing و همکارانش در آزمایش‌های خود روی حذف کروم (VI) با غلظت ۱۰۰ mg/L، میزان نانو ذرات مغناطیسی را ۱ g/L در نظر گرفتند [۱۹]. Liu و همکارانش حذف کروم (VI) توسط نانو ذرات آهن صفر با بستر اپیکلروهیدرین-کیتوزان را مطالعه کردند. نتایج نشان داد که میزان نانو ذرات یکی از عوامل مهم در کارایی جذب است که با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد [۲۰]. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که با افزایش مقدار نانو ذره به علت افزایش مکان‌های جذب، میزان حذف آلاینده از محیط افزایش می‌یابد. همچنین نتایج موجود در جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش زیاد میزان نانو ذره،



شکل (۸) نمودار تعیین ثابت‌های ایزوترم لانگمویر



شکل (۷) نمودار تعیین ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{x}{m} \quad (2)$$

q_e جرم ماده جذب‌شونده به جرم جاذب در حالت تعادل
 C_e ، (mg/L) غلظت ماده جذب‌شونده در حال تعادل (mg/L)،
 m جرم جاذب (g)، x جرم ماده جذب‌شونده (mg)، K و n
 ثابت فروندلیچ می‌باشد.

فرم خطی معادله لانگمویر برای جذب سطحی مواد
 جذب‌شونده روی ماده جاذب به صورت رابطه زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

q_e میزان جذب (mg/L)، q_m ظرفیت جذب سطحی
 ماکزیمم (mg/g)، b ثابت لانگمویر و ضریب وابسته به انرژی
 جذب و به قدرت پیوند جذب ارتباط دارد [۱۳، ۲۳].

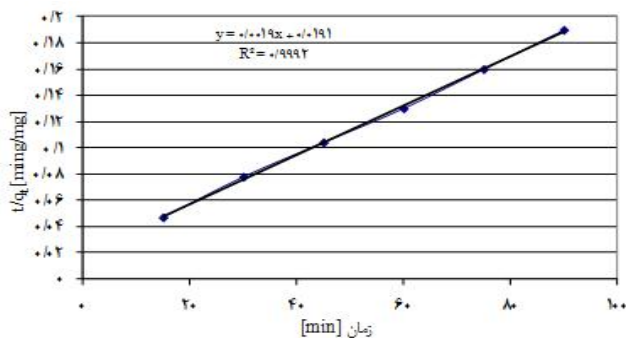
با ملاحظه شکل‌های ۷ و ۸ و مقادیر R^2 (ضریب
 رگرسیون) می‌توان نتیجه گرفت که ایزوترم فروندلیچ برای
 جذب کروم بر نانوذره مدل مناسبی است؛ زیرا جاذب سطوح
 ناهمگن داشته و مکان‌های جذب انرژی جذب متفاوت دارند.
 علت این امر به توزیع مکان‌های جذب و ساختمان سطح
 ارتباط دارد. با کاهش pH میزان جذب افزایش می‌یابد زیرا
 یون‌های پروتون جذب نانوذره شده سپس جاذبه
 الکترواستاتیکی با کروم برقرار می‌کنند بنابراین مکان‌های
 جذب ناهمگن می‌باشد. نتایج حاصل از تحقیقات Burks و
 همکارانش در حذف کروم (VI) توسط نانوذرات اکسید
 پارامگناطیسی آهن با گروه عاملی مرکاپتوپروپیونیک اسید از
 محیط آبی نشان داد که ایزوترم فروندلیچ مدل مناسب‌تری
 است. [۲۴].

و تعداد یون‌هایی که در مکان‌های فعال جاذب می‌نشینند،
 زیاد می‌شود. با ملاحظه جدول ۴ اختلاف بین غلظت کروم
 نهایی پس از آزمایش در دو دمای ۲۵°C و ۳۰°C کم شده،
 بنابراین در این آزمایش‌ها دمای بهینه ۲۵°C در نظر گرفته
 شد، زیرا با افزایش دما میزان مصرف انرژی بالاتر می‌رود.

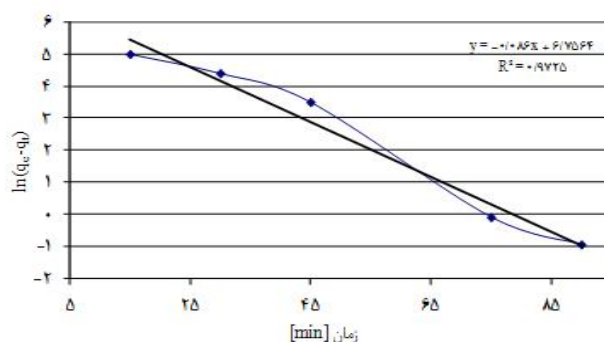
تحقیقات Tu و همکارانش بر روی جذب سطحی
 کادمیوم توسط نانوذره $CuFe_2O_4$ در محیط‌های آبی نشان داد
 که این واکنش‌ها گرماگیر هستند [۱۵]. Liu و همکارانش در
 آزمایش‌های حذف کروم (VI) توسط نانوذرات آهن صفر با
 بستر اپیکروهیدرین-کیتوزان نشان دادند، دما عامل مهم در
 کارایی جذب است و با افزایش دما ظرفیت حذف کروم افزایش
 می‌یابد [۲۰]. همچنین تحقیقات روی حذف یون‌های فلزی
 نیکل، مس، کادمیوم و کروم (VI) توسط نانوذرات مغناطیسی
 اکسید آهن توسط Shen و همکارانش نشان داد که مکانیسم
 جذب به شدت تحت تأثیر دمای محیط قرار دارد [۲۲].

رابطه تعادلی بین ظرفیت جذب جاذب‌ها و غلظت اولیه
 توسط ایزوترم جذب تشریح می‌شود. به منظور بررسی
 مکانیسم جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط نانوذره
 مغناطیسی آهن، ثابت‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ با
 داده‌ها تطبیق داده شد. با استفاده از ایزوترم‌های فروندلیچ و
 لانگمویر به توانایی و ظرفیت جاذب در جذب یون‌های کروم
 پی برده می‌شود. در ایزوترم فروندلیچ، جذب روی سطوح
 هتروژن (ناهمگن) جاذب که دارای انرژی یکسانی نیستند،
 اتفاق می‌افتد. مدل لانگمویر، فرض بر جذب تک لایه‌ای و
 عدم جابجایی ماده جذب شده می‌باشد و جذب روی سطوح
 هموزن (همگن) که دارای انرژی یکسان هستند، اتفاق
 می‌افتد. ایزوترم‌های جذب در دمای ۲۵°C تعیین می‌شوند.
 مدل فروندلیچ عبارت است از:

جداسازی کروم (VI) از فاضلاب آبکاری با استفاده نانو ذره مغناطیسی آهن



شکل (۱۰) کاربرد مدل درجه دوم شبه کاذب، سینتیک جذب کروم بر نانو ذره مغناطیسی



شکل (۹) کاربرد مدل درجه اول شبه کاذب، سینتیک جذب کروم بر نانو ذره مغناطیسی

جذب درجه دوم می‌باشد. در تحقیقات حذف سرب از محیط آبی توسط نانوذرات مغناطیسی آهن حاوی گروه‌های عاملی آمینو که توسط Tan و همکارانش صورت گرفت، سینتیک جذب به دلیل جذب شیمیایی از درجه دو تبعیت کرد [۱۴]. مطالعات Burks و همکارانش برای جذب کروم از محیط آبی روی نانوذرات اکسید پارامغناطیسی آهن با گروه عاملی مرکاپتوپروپیونیک اسید نشان داد که سینتیک جذب از مدل درجه دوم تبعیت می‌کند [۲۴].

۴- جمع‌بندی

نانوذره مغناطیسی اکسید آهن برای حذف کروم (VI) از فاضلاب آبکاری استفاده شد. مکانیسم حذف کروم با فرآیند جذب، تحت تأثیر pH قرار دارد. pH بر جذب سطحی و حذف مؤثر را تغییر می‌دهد. در pH کم، جذب الکترواستاتیک و در pH زیاد جذب سطحی فیزیکی اتفاق می‌افتد. تحت شرایط اسیدی ملایم تعامل بین گونه‌های بار منفی کروم و سطح پروتونه حاوی بار مثبت منجر به جذب مطلوب می‌شود. تحت شرایط بازی قوی دافعه الکترواستاتیک وجود داشته و جذب ضعیف رخ می‌دهد. واکنش‌های حذف کروم گرماگیر بوده، بنابراین دمای بالا مناسب می‌باشد. افزایش زمان آزمایش تا زمانی منجر به افزایش حذف کروم می‌شود که مکان‌های فعال جذب جاذب اشباع نشوند. پس از اشباع مکان‌های فعال دیگر افزایش زمان تأثیری در حذف آلاینده ندارد. افزایش میزان نانوذره میزان حذف کروم را افزایش می‌دهد. در ایزوترم فروندلیچ، جذب روی سطوح هتروژن جاذب که دارای انرژی یکسانی نیستند، اتفاق می‌افتد. نتایج این تحقیق نشان داد که ایزوترم فروندلیچ مدل مناسبی است و سینتیک جذب از درجه دوم تبعیت می‌کند. نانوذره مغناطیسی آهن دارای جذب مناسب کروم (VI) و قابل جداسازی و استفاده مجدد است.

برای بررسی سینتیک جذب از مدل‌های شبه کاذب درجه اول و درجه دوم استفاده شد. مدل ارائه شده برای سینتیک درجه اول به صورت زیر است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (۴)$$

q_e مقدار ماده جذب شدنی در حالت تعادل (mg/g)، مقدار ماده جذب شدنی در زمان t (mg/g)، t زمان جذب (min)، k_1 ثابت نرخ جذب (min^{-1}) می‌باشند. منحنی این مدل در شکل ۹ ارائه شده است.

معادله درجه دوم شبه کاذب با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۵)$$

k_2 نرخ ثابت جذب درجه دوم (g/mg.min) است. رابطه درجه دوم شبه کاذب بیان می‌کند که جذب بستگی به ماده جذب شدنی و جاذب دارد و بر فرآیند جذب شیمیایی علاوه بر جذب فیزیکی اشاره دارد. منحنی خطی t/q_t در برابر t در شکل ۱۰ آورده شده است. ضریب همبستگی برای مدل درجه دوم شبه کاذب تقریباً برابر ۱ است که کارایی این مدل را برای توصیف فرآیند جذب کروم بر جاذب نانو ذره مغناطیسی نشان می‌دهد.

سینتیک جذب درجه دوم، به جاذب و جذب‌شونده بستگی دارد و مرحله محدودکننده جذب، جذب شیمیایی است که شامل نیروهای والانسی است که به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون به وجود می‌آید. این مطلب به این معنی است که اول جذب از طریق اشغال مکان‌های سطحی صورت می‌گیرد و سپس آلاینده در داخل جاذب پخش شده و واکنش‌های بیشتری مانند تشکیل کمپلکس و پیوندهای هیدروژنی صورت می‌گیرد. در این تحقیق ابتدا یون‌های پروتون جذب جاذب شده و سپس نیروی جاذبه الکترواستاتیک با یون کروم برقرار می‌کند؛ بنابراین سینتیک

"Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater," *Carbohydrate*, 91(1), 322-332.

[13]N.N. Nassar (2010) "Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents," *Journal of Hazardous Materials*, 184, 538-546.

[14]Y. Tan, M. Chen, Y. Hao (2012) "High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles," *Chemical Engineering Journal*, 191, 104-111.

[15]Y. Tu, C. You, C. Chang (2012) "Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nanoparticles," *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 116-122.

[16]P.N. Singh, D. Tiwary, I. Sinha (2014) "Improved removal of Cr(VI) by starch functionalized iron oxide nanoparticles," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2252-2258.

[17]G. Absalan, M. Asadi, S. Kamran, L. Sheikhan, D.M. Goltz, (2011) "Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier," *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 476-484.

[18]M.A. Franson (2005) *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, Prepared and published jointly by American public health association, American water works association, Water environment federation, 21st Edition.

[19]H. Jing, M.C.L. Irene, C. Guohua (2007) "Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal," *Separation and Purification Technology*, 56(3), 249-256.

[20]T. Liu, Z.L. Wang, L. Zhao, X. Yang (2012) "Enhanced chitosan, Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater," *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 196-202.

[21]Y. Ji (2014) "Ions removal by iron nanoparticles: a study on solid-water interface with zeta potential," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444, 1-8.

[22]Y.F. Shen, J. Tang, Z.H. Nie, Y.D. Wang, Y. Ren, L. Zuo (2009) "Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification," *Separation and Purification Technology*, 68, 312-319.

[23]T. Hao, C. Yang, X. Rao, J. Wang, C. Niu, X. Su (2014) "Facile additive-free synthesis of iron oxide nanoparticles for efficient adsorptive removal of Congo red and Cr(VI)," *Applied Surface Science*, 292, 174-180.

[24]T. Burks, M. Avila, F. Akhtar, M. Gothelid, P.C. Lansaker, M.S. Toprak, M. Muhammed, A. Uheida (2014) "Studies on the adsorption of chromium(VI) onto 3-Mercaptopropionic acid coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, 425, 36-43.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از کارگاه آبکاری زمانی کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

[1]M. Murugananthan, G. Bhaskar, S. Prabhakar (2005) "Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electrochemical techniques," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(10), 1188-1197.

[2]F. Akbal, S. Camc (2011) "Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation," *Desalination*, 269, 214-222.

[3]M.G. Arroyo, V. Perez-Herranz, M.T. Montanes, J. Garcia-Anton, J.L. Guion (2009) "Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor," *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1127-1133.

[4]M. Bhatti, A. Reddy, A. Thukral (2009) "Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology," *Journal of Hazardous Materials*, 172, 839-846.

[5]L. Sun, E. Miznikov, L. Wang, A. Adin (2009) "Nickel removal from wastewater by electroflocculation-filtration hybridization," *Desalination*, 249, 832-836.

[6]محمد قربانی، (۱۳۹۱)، «پوشش دادن فلزات»، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف.

[7]جی.وبرتی. بیستک، ترجمه عبدالله افشار، (۱۳۸۲)، "پوشش های تبدلی شیمیایی و الکترولیتی"، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف.

[8]چارلز. مورتیمر، ترجمه علی پورجوادی و همکاران، (۱۳۸۸)، "شیمی عمومی"، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ هشتم، جلد دوم.

[9]A. Dors, M. Pereira, M.C. Bartolome, V. Lopez-Rodas, E. Costas, S. Sanchez-Fortun (2010) "Toxic effects and specific chromium acquired resistance in selected strains of *Dyctiosphaerium chlorelloides*," *Chemosphere*, 81(2), 282-287.

[10]G. Absalan, M. Asadi, S. Kamran, L. Sheikhan, D. Goltz (2011) "Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier," *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 476-484.

[11]I. Akin, G. Arslan, A. Tor, M. Ersoz, Y. Cengeloglu (2012) "Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud," *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 62-68.

[12]A.Z. M.Badruddoza, Z.B. Zakir Shawon, W.J. Daniel Tay, K. Hidajat, M. Shahab Uddin (2013)

Removal of Cr (VI) from plating wastewater using magnetic nanoparticles

Toktam Shahriari^{1*}, Zeinab Mojtahedzadeh¹

1. Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

ABSTRACT

The wastewater from plating industry usually contains high amounts of chromium. In this study, the removal of chromium (VI) from plating wastewater by magnetic Fe₃O₄ nanoparticles was investigated. The wastewater was obtained from a plating workshop in Paytakht Industrial Park located in Tehran, Iran. The studied nanoparticles had an average particle size of 30nm. The effects of pH, reaction time, amount of nanoparticles and temperature on the adsorption process were studied. Results showed that the optimized chromium removal could be achieved at reaction time of 60min, pH of about 3, nanoparticles amount of 1 g/L, and temperature of 25 °C. Moreover, the obtained data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm constants to study the adsorption mechanism. Results indicated the Freundlich adsorption isotherm model was more suitable. Pseudo-first-order and pseudo-second-order models were employed to study the adsorption kinetics, and it was found that chromium adsorption kinetics followed the second-order model.

ARTICLE INFO

Article history:

Received in: June 21, 2015

Revised from: Dec. 16, 2015

Accepted: February 07, 2016

Key words:

Adsorption

Chromium

magnetic nanoparticles

plating waste water

toxic metals

All right reserved.

* Corresponding author

Tshshahriari@ut.ac.ir
