Available online: www.jnmr.ir/papers

نانومواد: ۱۵:۵ (۱۳۹۲) ۲۲۱-۲۱۱

بررسی تجربی افزودن نانوذرات اکسید آهن به جاذب زیست‌توده جلبکی برای حذف کروم از آب

سجاد اقبال‌پور و صاحبعلی منافی*

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۳/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۷/۰۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۹/۲۸

چکیده

در این پژوهش، تاثیر افزودن نانوذرات اکسید آهن (γ-Fe_2O_3) بر راندمان جاذب زیست‌توده جلبکی برای جذب کروم مورد بررسی قرار گرفته است. به همین منظور در ابتدا زیست‌توده جلبکی خشک و پودر شده، در ادامه از مخلوط زیست‌توده جلبکی با نانوذرات اکسید آهن برای حذف کروم از آب آلوده استفاده شد. آب مورد بررسی در آزمایش‌ها دارای چهار غلظت متفاوت از کروم بود، نتایج اندازه‌گیری غلظت با دستگاه ICP نشان داد که ترکیب جاذب زیست‌توده جلبکی با نانوذرات آهن برای پالایش آب بهترین جاذب است. همچنین بهترین غلظت ppm ۱۰ است از سوی دیگر در تمامی آزمایش‌هایی که نانوذرات اکسید آهن مورد استفاده قرار گرفتند کروم Cr^{6+} به کروم Cr^{3+} تبدیل گردید.

***واژه‌های کلیدی*: نانوذرات اکسید آهن، کروم، فلزات سنگین، زیست‌توده جلبکی.**

۱- مقدمه

امروزه با توجه به افزایش جمعیت جهانی نیاز به آب سالم روز به روز در حال افزایش است، با توجه به محدود بودن منابع آب شیرین سالم، نیاز مبرمی به استفاده مجدد از آب‌هایی که توسط منابع مختلف آلوده می‌شوند وجود دارد. فلزات سنگین یکی از مواد بسیار خطرناک آلوده کننده آب هستند که بسیار پایدار و غیرقابل تجزیه می‌باشند همچنین این مواد بیماری‌زا بوده و با گذشت زمان می‌توانند درون ارگانیزم‌های زنده تجمع یابند و درون این موجودات ایجاد بیماری یا اختلالات غیره طبیعی کنند، آب آشامیدنی باید از نظر ظاهری مقبول بوده و فاقد کدورت آشکار، رنگ و بو، و هر نوع طعم ناخوشایند باشد [۱،۲]. در شیمی هر فلزی که دانسیته بیشتر از ۵ گرم بر سانتیمتر مکعب داشته باشد یک فلز سنگین به حساب می‌آید، اما از نظر زیست‌شناسی عمدتا واژه فلز سنگین به فلزاتی نسبت داده می‌شود که عامل بیماری‌های مختلفی می‌باشند. فلزات سنگین تاثیرات بسیار بدی بر بدن دارند و عامل بسیاری از بیماری‌ها [۳] و حساسیت‌ها هستند، این مواد با راه یافتن به زنجیره‌های مواد غذایی و آب آشامیدنی باعث تهدید سلامت انسان و سایر جانداران می‌شوند [۴،۵]. به علت رشد انواع صنایع از جمله صنایع آبکاری امروزه غلظت این فلزات در محیط‌های آبی زیاد شده است [۳،۶]. کروم یک فلز

* **عهده‌دار مکاتبات:** صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، دانشکده فنی و مهندسی

تلفن: ۳۳۹۴۲۸۳-۰۲۷۳، **دورنگار:** ۳۳۹۴۲۸۳-۰۲۷۳، **پست الکترونیکی:** manafi@iau-shahrood.ac.ir

سنگین است و کاربردهای فراوانی از جمله در ساخت آلیاژهای مختلف دارد، همچنین در صنایع حمل و نقل، ساختمان و ساخت ماشین آلات مورد استفاده قرار می‌گیرد، کروم و نمک‌هایش در تهیه کاتالیست‌ها هم بکار می‌روند [۹-۷]. کروم اغلب به دو شکل کروم Cr^{6+} و کروم Cr^{3+} یافت می‌شود [۱۰]، کروم شش ظرفیتی ۵۰۰ برابر سمی‌تر از کروم سه ظرفیتی است، که عوارضی چون سرطان ریه، آسیب به کبد، کلیه‌ها، آسم و آماس پوستی را به دنبال دارد [۱۱]، این فلز می‌تواند تاثیرات بسیار بدی بر بدن انسان داشته باشد [۷]، و منابع زیادی از جمله آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، اتحادیه اروپا و برنامه سم‌شناسی ایالات متحده سرطان‌زا بودن موادی مثل کروم شش ظرفیتی، آرسنیک، بریلیوم، نیکل و کادمیوم را برای انسان اعلام کردند، استاندارد ملی ایران مقدار مجاز کروم را در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر اعلام کرده است [۱۴-۱۲]، فلزات سنگین در حالت طبیعی بطور خودبخودی از بین نمی‌روند و در طبیعت بسیار پایدار می‌باشند [۳]، و حتی به مرور زمان به ترکیبات سمی‌تر و خطرناک‌تری تبدیل می‌شوند، پس باید آنها را با روش‌های مختلفی از محیط‌های آلوده به آنها حذف کرد. روش‌هایی مثل ترسیب شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی روی کربن فعال، جذب سطحی بوسیله انواع جاذب‌های طبیعی مثل پسماندهای حاصل از صنایع کشاورزی و صنایع غذایی، فشار اسمزی و فرآیند غشایی از جمله روش‌های مورد استفاده در زمینه حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی هستند [۱۸-۱۵،۶،۳] که هر کدام دارای مزایای خاص خود می‌باشد. این روش‌ها دارای ایراداتی نیز می‌باشند که استفاده از آنها را دچار محدودیت‌هایی می‌کند، از جمله اینکه روش ترسیب شیمیایی و تصفیه الکتروشیمیایی در غلظت‌های پایین جوابگو نیستند، روش‌های تبادل یونی، جذب سطحی روی کربن فعال و فرآیند غشایی بسیار پر هزینه هستند [۶]، پس باید در مرحله انتخاب روش مورد استفاده برای حذف به این محدودیت‌ها توجه کرد.

با توجه به قابلیت‌های بسیار زیادی که فناوری نانو و محصولات تولید شده بوسیله این فناوری دارند امروزه کاربردهای آن در زمینه‌های مختلف روز به روز افزایش می‌یابد. یکی از زمینه‌های جدید این کاربردها استفاده از فناوری نانو در حفاظت از محیط زیست می‌باشد، پیش‌بینی می‌شود که در آینده نانومواد بتوانند در حل مشکلات ناشی از تصفیه آب شامل مواردی مثل، شیرین نمودن آب شور [۱۸]، توسعه بیوسایدهای بدون کلر [۱۹] و تصفیه آب آلوده به آلاینده‌های سمی مانند پرکلرات، مواد و ترکیبات دارویی نظیر ترکیبات مختل کننده فعالیت غدد درون ریز [۲۰] بسیار موثر واقع شوند. همچنین استفاده از میکروارگانیزم‌های مختلف باکتری، قارچی و جلبکی به عنوان جاذب، استفاده از پلیمرهای غیرطبیعی و سنتز شده برای جذب [۲۱] در پروژه‌های تحقیقاتی مختلف برای حذف فلزات سنگین استفاده شدند. از سوی دیگر هزینه‌های عملیاتی فرآیندهایی که از زیست‌توده جلبکی به عنوان ماده اولیه استفاده می‌کنند بسیار پایین است دلیل اصلی این امر این است که با استفاده از زیست‌توده جلبکی هزینه تامین مواد اولیه تقریبا صفر می‌شود و دلیل دیگر آن عدم نیاز این جاذب به انجام فرآیندهای خاص آماده‌سازی هست، اما باید در انتخاب نانوذرات دقت کافی کرد و طوری عمل کرد که در انتخاب نهایی هم به مسئله هزینه‌ها توجه شده باشد هم به مسئله بازده فرآیند. نانوذرات اکسید آهن بدلیل دارا بودن خاصیت مغناطیسی و تولید آسان دارای هزینه‌های بسیار پایینی می‌باشند [۲۲]. همچنین به احتمال زیاد بدلیل اینکه نانوذرات اکسید آهن دارای خواص مغناطیسی هستند می‌توان از این خاصیت استفاده کرد و این مواد را به راحتی جداسازی و بازیابی کرد و مورد استفاده مجدد قرار داد. هدف اصلی این آزمایش بررسی تاثیر اضافه شدن نانوذرات اکسید آهن بر میزان حذف کروم شش ظرفیتی و بررسی توانایی حالت‌های مختلف جاذب‌های نانواکسید آهن و زیست‌توده جلبکی در حالت‌های کاربردی جداگانه و ترکیبی بود.

۲- فعالیت‌های تجربی

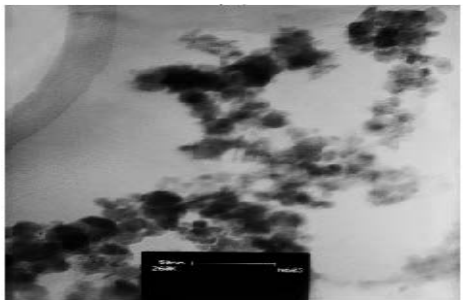
در کار حاضر، ابتدا چهار غلظت متفاوت از محلول کروم در آب به عنوان محلول‌های آب آلوده تهیه شد. برای این کار از ماده دی‌کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) استفاده شد.

دی‌کرومات پتاسیم مورد استفاده در این آزمایش‌ها از محصولات شرکت مرک آلمان بود و غلظت محلول‌های تهیه شده توسط آن به ترتیب شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm بوده است. هدف استفاده از غلظت‌های متفاوت در این تحقیق بررسی تاثیر هر غلظت بر میزان جذب بود تا بتوان از این طریق غلظت بهینه را برای جذب بدست آورد. نوع مواد و میزان هر کدام در ترکیب دی کرومات پتاسیم مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: مشخصات دی‌کرومات پتاسیم.

نوع ماده	درصد ماده
دی کرومات پتاسیم	۹۹/۵
سرب	۰/۰۰۵
سدیم	۰/۰۲
کلسیم	۰/۰۰۵
سولفات (SO_4^{2-})	۰/۰۱
کلرید	۰/۰۰۱
مواد غیره قابل حل در آب	۰/۰۰۵

در آزمایش‌های صورت گرفته، به ترتیب از دو گروه جاذب یعنی جاذب زیست‌توده جلبکی و مخلوطی از جاذب زیست‌توده جلبکی با نانوذرات اکسید آهن استفاده شده است. هدف از بکار بردن ترکیبی از جاذب‌ها این بود که بتوان تاثیر اضافه نمودن نانوذرات اکسید آهن را به جاذب زیست‌توده جلبکی مورد بررسی قرار داد. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (مگ‌همایت) که در این آزمایش از آنها استفاده شده است را نظری و همکارانش تولید کردند، روش سنتز مورد استفاده نظری و همکارانش روش رسوب‌دهی شیمیایی بود، بررسی نتایج کار آنها توسط دستگاه TEM توزیع منسجمی از اندازه ذرات تشکیل شده را نمایش داد میانگین اندازه این ذرات ۱۰ نانومتر گزارش شد [۲۲]. در شکل ۱ تصاویر TEM از جاذب نانوذرات اکسید آهن مگ‌همایت استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است. نتایج آنالیز FTIR نشان از خلوص پودر تولیدی داشت، نتایج VSM نانوذرات مگ‌همایت نشان دهنده خاصیت سوپر پارا مغناطیسی ذرات بود [۲۲]. زیست‌توده جلبکی مورد استفاده از منطقه کورسا در شهرستان کهگیلویه جمع‌آوری و تهیه گردید سپس خشک شده و توسط دستگاه آسیاب خرد و پودر گردید، با پودر کردن جاذب سطح بیشتری برای جذب فلز کرم توسط جاذب زیست‌توده جلبکی فراهم شد.



شکل ۱: تصاویر TEM از نانواکسید آهن مگ‌همایت استفاده شده در این پژوهش با بزرگنمایی ۲۶۰۰۰۰ [۲۲].

این تحقیق شامل مراحل جداگانه‌ای برای بهینه‌سازی پارامترهای موثر بود، ابتدا آزمایش‌های تعیین زمان بهینه برای تماس جاذب‌ها با محلول فلز کروم انجام شد، در مرحله بعد جاذب نانواکسید آهن با مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۱ گرم در میلی‌لیتر، جهت یافتن میزان بهینه جاذب نانواکسید آهن به محلول آلوده اضافه گردید و در ادامه تاثیر غلظت محلول بر توانایی جاذب نانو مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد آزمایش‌هایی در جهت سنجش توانایی جاذب زیست‌توده جلبکی در حذف کروم صورت گرفت، بدین صورت که ابتدا مقادیر ۱، ۲، ۳ و ۴ گرم از جاذب زیست‌توده جلبکی وزن گردید و به محلول آلوده اضافه شد، در ادامه رابطه بین غلظت محلول کروم و میزان جاذب زیست‌توده مورد بررسی قرار گرفت، در مرحله آخر ترکیب جاذب‌ها به محلول کروم اضافه گردیده و علاوه بر تعیین توانایی این ترکیب در حذف فلز کروم، رابطه بین غلظت محلول و دوز جاذب ترکیبی هم تعیین گردید، در این مرحله مقادیر متفاوت از جاذب‌ها باهم به محلول آلوده به کروم افزوده شده و بعد از مدت زمان ۲۴۰ دقیقه از شروع فرآیند از آنها نمونه‌برداری شد و جهت تست محلول به آزمایشگاه فرستاده شده و غلظت‌های باقیمانده تعیین گردید. در شکل ۲ تصویر زیست‌توده جلبکی نشان داده شده است. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها در دمای معمول محیط یعنی در دمایی حدود

۲۰ تا ۳۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته‌اند و آب مورد استفاده برای محلول‌سازی آب مقطر دو بار تقطیر بوده است.

شکل ۲: جاذب زیست توده جلبکی خشک و پودر شده.

همچنین ترازوی مورد استفاده برای وزن کردن کلیه مواد مورد استفاده در این آزمایش‌ها دارای میزان دقت (۰/۰۰۱ گرم) بوده است. در نهایت نمونه‌ها توسط دستگاه ICP، مدل GBC Integra XL ساخت کشور استرالیا غلظت‌سنجی شدند، دقت این دستگاه در حدود ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر (۰/۱ ppm) بود.

۳- نتایج و بحث

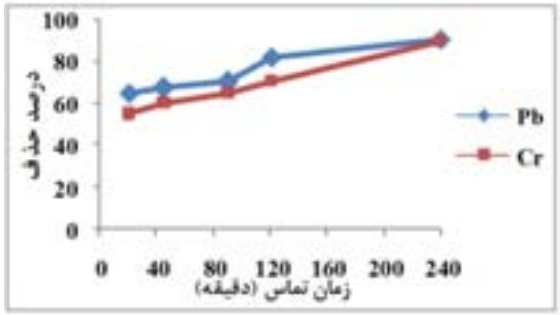
سمیت کروم شش ظرفیتی ۵۰۰ برابر از کروم سه ظرفیتی بیشتر است، شاید با اطمینان می‌توان گفت که مهمترین نتیجه این پژوهش این بود که در تمامی آزمایش‌هایی که در آنها از نانوذرات اکسید آهن استفاده گردید کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی تغییر کرده به عبارت بهتر کروم Cr^{6+} به کروم Cr^{3+} تبدیل شد، این امر به سادگی با توجه به تفاوت میان رنگ کروم شش ظرفیتی و کروم سه ظرفیتی قابل تشخیص بود زیرا کروم شش ظرفیتی دارای رنگ نارنجی و کروم سه ظرفیتی سبز رنگ هست. اهمیت این نتیجه از این جهت می‌باشد که کروم شش ظرفیتی بسیار مضر می‌باشد و تاثیرات بسیار بدی بر سلامت انسان و دیگر موجودات زنده بجای می‌گذارد از جمله تاثیرات بد ناشی از کروم شش ظرفیتی آماس یا تحریک پوست، سرطان ریه و شش‌ها، آسیب به معده و شکم، باعث تخریب بافت‌های نرم بدن مانند کبد، کلیه‌ها شده، آسم و تنگی نفس را به دنبال دارد، آن هم بدلیل ایجاد رادیکال‌ها یا واسطه‌های بسیار فعالی است که در طی تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی تولید می‌شوند و می‌توانند با مولکول‌های بزرگ درون سلولی واکنش دهند و پیوند برقرار کنند و ایجاد ترکیبات جدیدی کنند که برای سلامتی مضرند [۱۱]. در ضمن نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزایش زمان تماس یا زمان ماند جاذب درون محلول فلزات سنگین، میزان حذف فلز کروم افزایش می‌یابد.

جدول ۲: نتایج حاصل از بهینه‌سازی زمان تماس نمونه‌های مورد بررسی با دستگاه ICP.

زمان ماند (دقیقه)	غلظت ورودی (mg/l)	درصد حذف
۲۰	۱۸	۵۵
۴۵	۱۶	۶۰
۹۰	۱۳/۹	۶۵/۲۵
۱۲۰	۱۱/۷	۷۰/۷۵
۲۴۰	۱۰	۸۹/۷۵

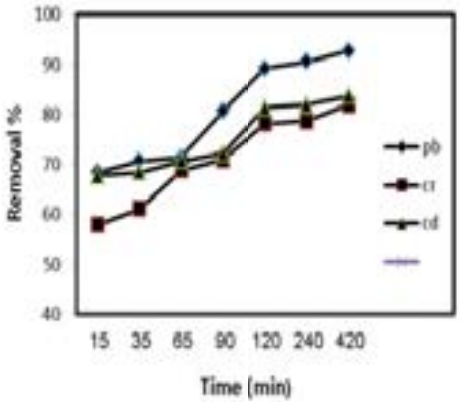
نتایج حاصل از بهینه‌سازی زمان تماس که در جدول ۲ نشان داده شده بیانگر این مطلب می‌باشد که با بالا رفتن میزان زمان تماس جاذب نانوذرات اکسید آهن درون محلول کروم تبادل جذبی بین یون‌های کروم و جاذب نانواکسید آهن که درون محلول آبی کروم قابلیت انحلال قابل توجهی دارد بیشتر می‌شود، البته این نکته را باید یادآور شد که می‌توان انحلال بالای نانوذرات اکسید آهن درون محلول کروم را به عنوان یک مزیت برای این جاذب نانویی در نظر گرفت، به این علت که اگر جاذب قابلیت انحلال قابل قبولی نداشته باشد نمی‌توان از تمام ظرفیت یا تمام سطوح جذبی آن در حالت معمول استفاده نمود و لذا در این صورت نیازمند استفاده از راه‌های پر هزینه دیگری جهت بالا بردن توان جاذب و یا سطح جذبی آن می‌باشد که می‌تواند به غیراقتصادی بودن فرآیند حذف منجر شده و باعث گردد که فرآیند مقرون به صرفه نباشد پس می‌توان گفت که با انحلال کامل جاذب نانواکسید آهن درون محلول می‌توان از حداکثر توانایی آن در جذب فلزات سنگین استفاده نمود. در شکل ۳ تاثیر زمان تماس

جاذب بر حذف فلزات سنگین نشان داده شده است. البته باید گفت که افزایش زمان تماس به هر میزان قابل قبول نیست چون در این صورت فرآیند غیراقتصادی می‌گردد.



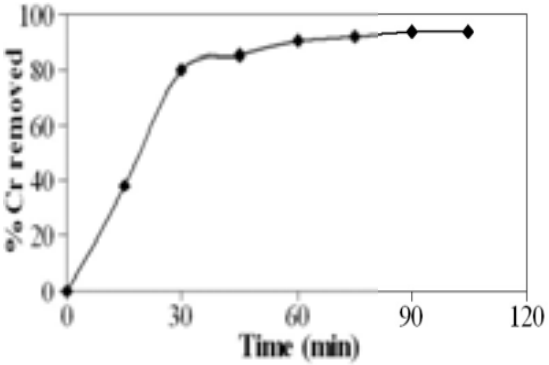
شکل ۳: بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف فلزات با استفاده از جاذب نانواکسید آهن در غلظت mg/ml ۱۰، مقدار ۰/۱ گرم در لیتر و دور همزن rpm ۲۴۰ در زمان‌های متفاوت.

در پژوهش هاشمی و همکاران نتایج حاصل از پژوهش گویای این مطلب می‌باشد که با افزایش زمان تماس جاذب با محلول، جاذب فرصت بیشتر و شرایط بهتری برای حذف کروم پیدا خواهد کرد یا به عبارتی بهتر با افزایش زمان تماس جاذب می‌تواند مقدار بیشتری از سطح جذبی خود را بکار گرفته و در راستای جذب کروم بر روی سطح خود و دفع آن از محلول حاوی کروم اقدام کند و در نهایت غلظت باقیمانده کروم را به حداقل ممکن کاهش دهد [۲۳].



شکل ۴: نتایج حاصل از بهینه‌سازی زمان تماس در پژوهش هاشمی و همکاران [۲۳].

در پژوهشی دیگر که توسط سیف‌الدین و همکاران صورت گرفت نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، میزان حذف بیشتری برای فلز کروم صورت می‌گیرد [۲۴].



شکل ۵: نتایج حاصل از بهینه‌سازی زمان تماس در پژوهش سیف‌الدین و همکارن [۲۴].

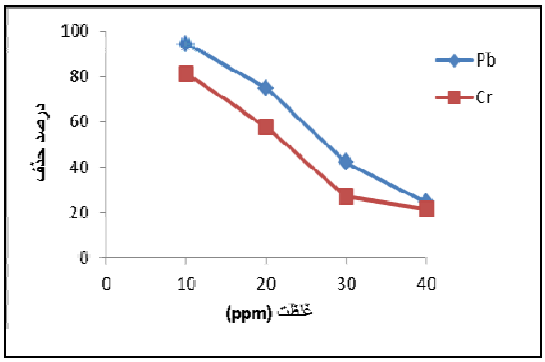
در بخش دیگری از این پژوهش که با هدف دستیابی به میزان غلظت بهینه محلول فلز سنگین صورت پذیرفت نتایج آزمایش‌ها بیانگر این مطلب بود که با افزایش میزان غلظت محلول فلز سنگین کروم، میزان حذف این فلز توسط نانواکسید آهن کاهش می‌یابد و نتایج گویای این بود که بیشترین میزان حذف در پایین‌ترین غلظت صورت پذیرفت، البته این موضوع به نوبه خود بسیار با اهمیت است چون در فرآیند حذف فلزات سنگین، بعضی از روش‌های کاربردی جهت حذف این فلزات، در غلظت‌های پایین کارایی قابل قبولی ندارند. به عنوان مثال روش ترسیب شیمیایی و روش تصفیه الکتروشیمیایی در غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی چندانی نداشته و حتی می‌تواند در محلول ایجاد لجن کند [۶،۱۸]. نتایج حاصل از بهینه‌سازی غلظت در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳: نتایج حاصل از بهینه‌سازی غلظت نمونه‌های مورد بررسی با دستگاه ICP.

غلظت محلول ppm	کروم	
	غلظت نهایی	درصد حذف
۱۰	۷/۵	۸۱/۲۵
۲۰	۱۶/۹	۵۷/۷
۳۰	۲۹/۳	۲۶/۷۵
۴۰	۳۱/۴	۲۱/۵

در شکل ۵ تاثیر غلظت بر کارایی حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب نانواکسید آهن نشان داده شده، که این جاذب در غلظت‌های بالا توانایی کمتری در مقایسه با

غلظت‌های پایین‌تر برای حذف کروم دارد یا به عبارت بهتر با افزایش غلظت محلول کروم میزان یون‌های کروم موجود در محلول افزایش پیدا کرده و این یون‌ها به سمت سطوح جذبی جاذب نانواکسید آهن حرکت کرده و در درون منافذ یا بخش‌های متخلخل جاذب قرار می‌گیرند و باعث کاهش غلظت باقیمانده فلز سنگین در محلول می‌شوند، البته باید گفت که اگر چه ممکن است جاذب نانواکسید آهن سطح جذبی بیشتری نسبت به سایر جاذب‌های کاربردی در حذف و بازیابی فلزات سنگین داشته باشد اما در هر صورت توانایی این نوع جاذب در پذیرش و جذب مواد تا حدی است که جاذب از ماده جذب شونده اشباع شود و لذا بعد از اشباع کامل سطح جذب، جاذب دیگر قادر به جذب نبوده و حتی ممکن است که مقداری از کروم جذب شده بر روی سطح جاذب در اثر اختلاف غلظت بین کروم موجود در محلول و کروم جذب شده بر سطح جاذب، به درون محلول باز گردد و باعث کاهش راندمان فرآیند حذف شود باید توجه نمود وقتی که غلظت فلز سنگین کروم در محلول زیاد می‌شود، این اختلاف غلظت طبق قانون انتقال جرم موجب ایجاد یک نیروی محرکه قوی‌تری برای حرکت کروم از سطح جاذب به سمت محلول و برگشت مقداری از کروم جذب شده به محلول می‌شود، علاوه بر این با افزایش غلظت کروم میزان برخورد میان سطح جاذب و ذرات فلز محلول افزایش می‌یابد. نتایج کارهای دیگر پژوهشگران نیز تقریبا با نتایج بدست آمده در این پژوهش شباهت‌های زیادی داشته است [۳] بر اساس قوانین انتقال جرم، انتقال جرم از نقطه با غلظت بیشتر به نقطه با غلظت کمتر صورت گرفته و به عبارت بهتر کروم موجود در محلول به سمت سطح جاذب حرکت کرده و جذب آن می‌گردد، البته این عمل تا جایی صورت می‌گیرد که میزان غلظت کروم جذب شده موجود بر سطح جاذب با غلظت کروم موجود درون محلول برابر شود یا به عبارت بهتر به تعادل برسند البته ممکن است با وجود اینکه غلظت کروم درون محلول، بیشتر از غلظت کروم جذب شده بر سطح جاذب باشد ولی عمل انتقال جرم کند و یا حتی متوقف شود و آن به این دلیل است که سطح جاذب اشباع شده است و باید جاذب از محلول خارج و یا جاذب جدید جایگزین شده و به محلول اضافه گردد. در شکل ۶ بررسی تاثیر غلظت بر کارایی حذف فلزات با استفاده از جاذب نانواکسید آهن نشان داده شده است.



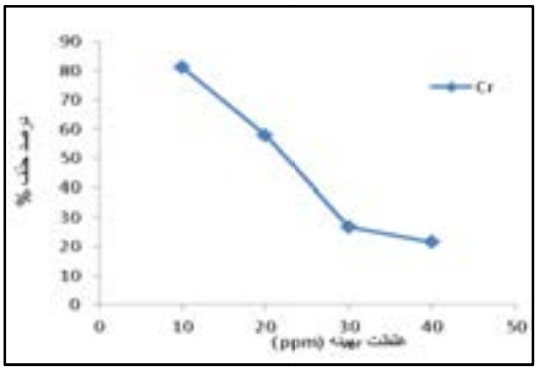
شکل ۶: بررسی تاثیر غلظت بر کارایی حذف فلزات کروم- سرب با استفاده از جاذب نانواکسید آهن در غلظت mg/ml ۱۰، مقدار ۰/۱ گرم در لیتر و دور همزن rpm ۲۴۰ در زمان بهینه.

برای مثال بهزادنیا و همکاران در پژوهشی تحت عنوان حذف فلزات سنگین (کروم- سرب) از محیط آبی توسط جاذب نانواکسید منیزیم گزارش دادند که با افزایش غلظت اولیه فلز سنگین کروم میزان جذب آنها توسط جاذب کاهش یافته است نتایج حاصل از این تحقیق در شکل ۷ آورده شده است [۲۵،۲۶].

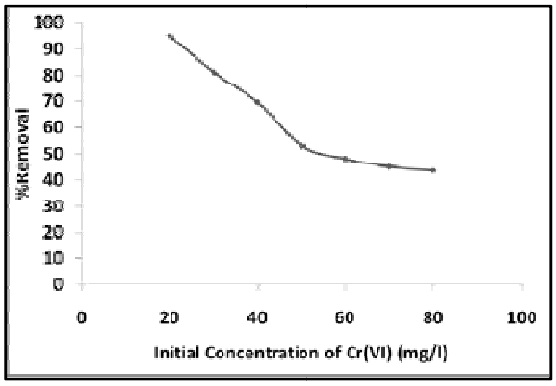
همچنین در پژوهشی دیگر که با هدف حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی توسط قلی‌پور و همکارانش صورت گرفت به نتایج آورده شده در شکل ۸ دست پیدا کردند که با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی میزان جذب این یون‌ها کاهش می‌یابد که نتایج آنها نزدیک، نتایج بدست آمده در پژوهش حاضر است [۲۷].

در پژوهشی دیگر تحت عنوان بررسی راندمان سیلیکا آئروژل اصلاح شده در حذف فلزات سنگین از محلوهای آبی شکوهی و همکاران [۲۷] گزارش کردند که با افزایش غلظت فلزات سنگین در آب میزان جذب آنها توسط جاذب مورد بررسی کاهش یافت. در نتایج کاری محققان مختلف تفاوت‌هایی نیز به چشم می‌خورد که تفاوت‌های آنها می‌تواند بدلیل مواردی همچون، تفاوت فلزات مورد بررسی در هر پژوهش، تفاوت جاذب استفاده شده برای جذب این فلزات، تفاوت روش جذب بکار گرفته شده،

تفاوت بازه غلظت بررسی شده در آزمایش‌ها، تفاوت دستگاه‌های استفاده شده در هر پژوهش برای انجام آزمایش‌ها و پاره‌ای از دیگر موارد باشد.



شکل ۷: نتایج بهینه‌سازی غلظت کروم در پژوهش بهزادنیا و همکاران [۲۷].



شکل ۸: نتایج بدست آمده در مرحله بهینه کردن غلظت توسط قلی‌پور و همکارانش [۲۷].

مورد مهمی که باید به آن توجه داشت این است که افزایش غلظت به هر میزانی امکان‌پذیر نیست زیرا افزایش بیش از حد غلظت اولیه می‌تواند موجب اشباع جاذب از فلز شود و به عبارتی تمام سطح موثر جاذب توسط فلز اشغال شود. البته این نتایج فقط به روش جذب محدود نمی‌شوند، یعنی نتایج دیگر روش‌های حذف فلزات سنگین نیز نشان دادند که با افزایش غلظت فلز سنگین میزان حذف آن افزایش می‌یابد. برای نمونه امیری و همکاران [۱۷] در پژوهشی که بر روی حذف کروم بوسیله اسمز معکوس انجام دادند گزارش کردند که با افزایش غلظت کروم از ۱ گرم بر لیتر تا ۲۰ گرم بر لیتر میزان درصد حذف کروم توسط این روش از حدود ۷۵ درصد به حدود ۹۳ درصد رسید. اثر بد دیگری که افزایش بیش از حد غلظت اولیه فلزات سنگین بر جای می‌گذارد این است که با افزایش غلظت اولیه فلز سنگین مقدار باقیمانده آن در محلول نهایی افزایش می‌یابد که این امر خود یک عامل خطرناک به حساب می‌آید.

در بخش دیگر این پژوهش، تاثیر میزان دوز جاذب‌های استفاده شده در جهت تعیین توانایی آنها در حذف فلز کروم در حالت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت در مرحله نخست که تاثیر افزودن جاذب نانواکسید آهن به محلول کروم بررسی گردید نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب به محلول کروم، میزان حذف افزایش پیدا می‌کند، البته باید این نکته را یادآور شد که افزودن جاذب نانواکسید آهن به هر میزانی قابل قبول نیست چون اگر مقادیر جاذب افزوده شده به محلول بیش از حد استاندارد باشد، احتمال دارد که میزان انحلال نانوذرات کاهش یافته و خود باعث تغییر در غلظت محلول شده و یا اینکه باعث بالا رفتن مقدار استاندارد ذرات موجود در محلول شده که به نوبه خود بر فعالیت همزن تاثیر نامطلوب گذاشته و یا حتی باعث ایجاد خوردگی از نوع سایشی شود و یا باعث شود فرآیند حذف از حالت اقتصادی خارج شده و مقرون به صرفه نباشد، در جدول ۴ نتایج حاصل از افزودن مقادیر متفاوت جاذب نانو به محلول کروم نشان داده شده است.

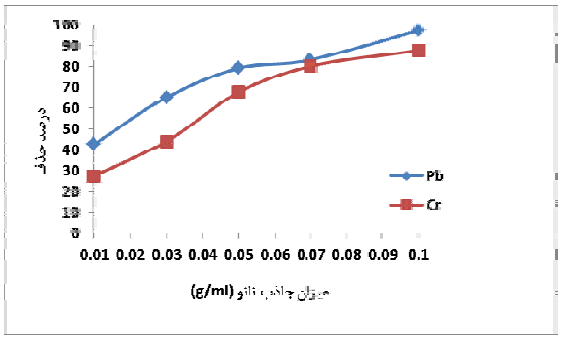
جدول ۴: بررسی مقدار دوز جاذب نانو بر کارایی حذف فلز کروم با استفاده از نانواکسید آهن در غلظت ۱۰ mg/l کروم.

میزان جاذب نانو (g/ml)	فلز کروم	
	C_i	Removal%
۰/۰۱	۲۹	۲۷/۵
۰/۰۳	۲۲/۴	۴۴
۰/۰۵	۱۳	۶۷/۵
۰/۰۷	۸	۸۰
۰/۱	۵	۸۷/۵

در شکل ۹ نمودار مربوط به نتایج بهینه‌سازی میزان جاذب نانوذرات اکسید آهن افزوده شده به محلول جهت حذف کروم نشان داده شده است.

پس می‌توان گفت در حالتی که میزان جاذب بهینه در غلظت بهینه محلول افزوده شود باعث افزایش کارایی

فرآیند حذف شده و به عبارت بهتر این دو حالت نسبت به همدیگر همپوشانی می‌کنند، البته می‌توان با بهینه کردن سایر پارامترهای مهم و تاثیرگذار در فرآیند حذف، راندمان را افزایش داد، به عنوان مثال اگر پارامتر pH را در نظر بگیریم با توجه به اینکه یون فلز کروم دارای بار مثبت می‌باشد پس انتظار می‌رود طبق قانون جاذبه و دافعه، در محدوده pH اسیدی که میزان H^+ بالاتر از محدوده قلیایی است، میزان حذف کروم پایین‌تر بوده و لذا در محدوده pH قلیایی حذف بیشتری صورت بگیرد.



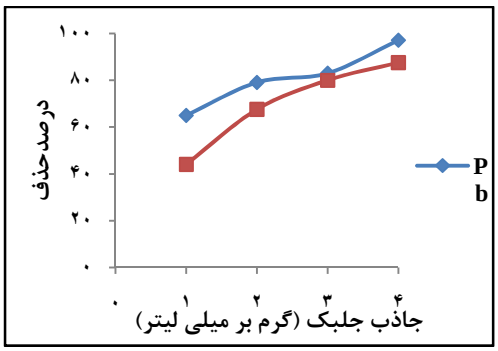
شکل ۹: کارایی حذف فلزکروم در مقادیر متفاوت جاذب با استفاده از جاذب نانواکسید آهن.

در ادامه مرحله بهینه‌سازی میزان دوز جاذب، در مرحله دوم میزان جاذب زیست‌توده جلبکی مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب جلبکی، میزان حذف کروم افزایش پیدا می‌کند، باید توجه نمود که از مهمترین مزایای این نوع جاذب، دسترسی آسان و تولید فراوان با صرف کمترین هزینه‌ها و در صورت لزوم از بین بردن پسماند جاذب مصرف شده راحت‌تر می‌باشد، البته باید یادآور شد که استفاده از جاذب جلبکی با وجود داشتن مزایای بسیار، معایبی هم دارد که می‌توان به تولید لجن در محلول در صورت طولانی بودن فرآیند اشاره کرد. در جدول ۵ نتایج حاصل از بهینه‌سازی جاذب زیست‌توده جلبکی نشان داده شده است. همانطوریکه در شکل ۱۰ مشخص می‌باشد، نمودار میزان حذف فلز کروم و سرب نشان داده شده است.

برای مثال در پژوهشی که توسط هاشمی و همکاران صورت گرفت نتایج نشان دادند که افزایش میزان دوز جاذب مصرفی به میزان قابل توجهی مقدار حذف فلزات کروم، کادمیوم و سرب را افزایش می‌دهد [۲۳]، در شکل ۱۱ نتایج حاصل از بهینه‌سازی میزان جاذب توسط هاشمی و همکاران در حذف فلزات سنگین نشان داده شده است.

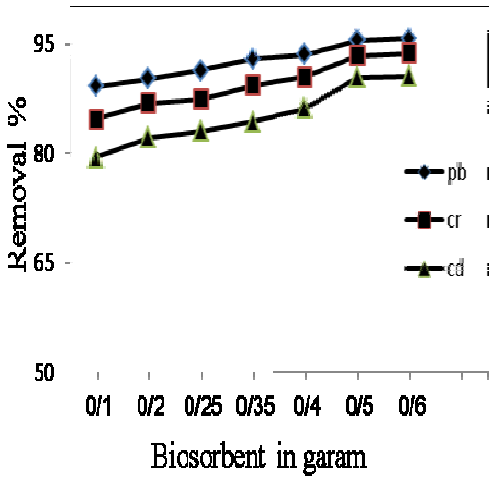
جدول ۵: نتایج حاصل از بهینه‌سازی میزان جاذب زیست‌توده جلبکی نمونه‌های مورد بررسی با دستگاه ICP.

جاذب جلبک (g/ml)	فلز کروم	
	C_i	Removal%
۱	۲۲/۴	۴۴
۲	۲۷	۶۷/۵
۳	۸	۸۰
۴	۵	۸۷/۵



شکل ۱۰: بررسی تاثیر و کارایی میزان جاذب زیست‌توده بر حذف فلزات Cr-Pb در غلظت ۱۰ mg/ml، دور همزن بهینه و زمان بهینه.

در مرحله سوم، هر دو نوع جاذب موجود با هم ترکیب شده و به عنوان جاذب ترکیبی مورد استفاده قرار گرفت، که نتایج حاصله بیانگر این بود که بیشترین میزان حذف کروم در این حالت رخ می‌دهد، دلیل اصلی استفاده از جاذب ترکیبی این است که توانایی‌های جاذب‌ها زیادتر شود، به این صورت که ممکن است در مواردی یکی از دو نوع جاذب نانواکسید آهن و یا زیست‌توده جلبکی به علت تفاوت‌هایی که به صورت ذاتی در ترکیب و یا ساختار و ساختمان ملکولی خود دارند نتوانند به نحو مطلوب عمل کرده و فرآیند حذف را به پیش ببرند، پس بطور کلی تجمع چند خاصیت مهم برای حذف، راندمان را افزایش داده و فرآیند مطلوب‌تری را رقم می‌زند. در جدول ۶ نتایج حاصل از کاربرد جاذب ترکیبی نانوذرات اکسید آهن و جاذب زیست‌توده جلبکی نشان داده شده است. با تحلیل نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده می‌توان گفت اضافه شدن نانوذرات اکسید آهن موجب افزایش جذب و تبدیل Cr^{6+} به Cr^{3+} شده است.



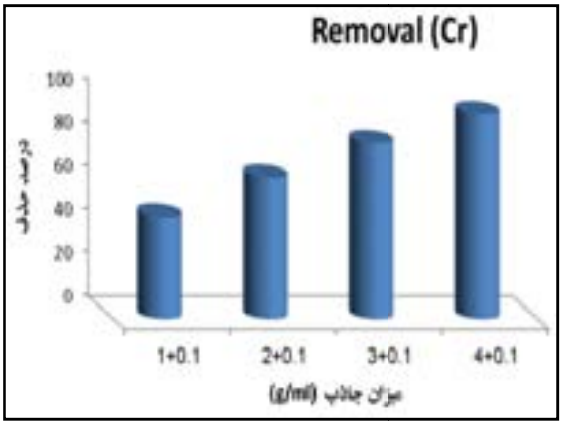
شکل ۱۱: نتایج حاصل از بهینه‌سازی میزان جاذب در پژوهش هاشمی و همکاران [۲۳].

جدول۶: تاثیر میزان جاذب ترکیبی نانو و زیست‌توده جلبکی در حذف کروم از آب.

گرم جاذب جلبکی (g/ml)	گرم جاذب نانو (g/ml)	فلز کروم	
		C_i	درصد حذف
۱	۰/۱	۲۱/۲	۴۷
۲	۰/۱	۱۴	۶۵
۳	۰/۱	۷/۶	۸۱
۴	۰/۱	۲/۴	۹۴

همچنین نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که جاذب ترکیبی زیست‌توده جلبکی با نانوذرات اکسید آهن بهترین جاذب می‌باشد، بیشترین بازده حذف نیز در غلظت اولیه کروم ppm ۱۰ بدست آمد. در شکل ۱۲ نموداری از درصد جذب کروم توسط جاذب ترکیبی زیست‌توده جلبکی با نانوذرات اکسید آهن نشان داده شده است. جنبه دیگری که باید در نتایج بدست آمده به آن توجه کرد، مقایسه حداکثر توان این روش برای حذف کروم با دیگر روش‌ها می‌باشد.

برای این کار معمول است که برای مقایسه میزان اثر بخشی خالص روش‌های مختلف از فاکتور بهینه‌سازی فرآیند یا q استفاده کنند اما باید توجه کرد که بدلیل تفاوت نوع جاذب در روش‌های مختلف این کار کاری غیرمنطقی می‌باشد، از سوی دیگر با توجه به اینکه در این آزمایش‌ها از میزان یکسانی از جاذب استفاده شد، نیاز به استفاده از فاکتور تعیین فرآیند بهینه که معادله آن در رابطه ۱ آورده شده است [۷].



شکل ۱۲: تاثیر و کارایی جاذب ترکیبی در حذف کروم.

$$q=v*(C_i-C_f)/S \qquad (۱)$$

دلیل عدم نیاز به استفاده از معادله فوق در این پژوهش یکسان بودن مقدار عددی مخرج کسر در معادله فوق برای تمامی مراحل است، اما در آزمایش‌های با میزان متغیر جاذب، ملاک برتری آزمایش همیشه حداکثر میزان جذب نیست بلکه واکنشی بهتر است که q بیشتری داشته باشد. در رابطه ۱، q فاکتور بهینه کردن فرآیند، C_i غلظت اولیه فلز سنگین، C_f غلظت نهایی فلز سنگین، v حجم محلول عبور داده شده از فیلتر و S میزان جاذب استفاده شده در فیلتر می‌باشند. به هر حال به نظر می‌رسد بهتر است از پارامتر R که همان درصد جذب فلز است استفاده شود.

$$R=[(C_i-C_f)/C_i]\times 100 \qquad (۲)$$

در این رابطه R درصد جذب، C_i غلظت اولیه فلز سنگین و C_f غلظت نهایی فلز سنگین هستند. البته در رابطه با مزایای دیگر روش جذب بوسیله نانوذرات اکسید آهن باید به موارد دیگری نیز توجه کرد از جمله اینکه این فرآیند مدت زمان کمی برای جذب کروم نیاز دارد و این امر می‌تواند باعث صرفه‌جویی در زمان انجام فرآیند شود، البته موردی هست که می‌توان آنرا به عنوان یک امتیاز ویژه محسوب کرد که این پژوهش در اثبات این مورد تا حد زیادی موفق بوده است و آن هم این است که روش جذب برای غلظت‌های پایین فلزات سنگین در مقایسه با سایر روش‌های حذف فلزات سنگین موفق‌تر بوده است، همچنین انجام این فرآیند نیاز به مواد و شرایط شیمیایی

خاص، پیچیده و پرهزینه‌ای ندارد مثلا نیاز به تغییر pH به مقادیر بالا یا پایین حالت خنثی ندارد و فرآیند در شرایط خنثی از نظر اسیدی و بازی بودن محیط انجام نمی‌شود که این موجب راحتی در استفاده از آن می‌شود و باعث افزایش طول عمر تجهیزات مورد استفاده در جذب است، همچنین دمای انجام فرآیند دمای معمول محیط است که نیاز به تغییری در آن نیست این موضوع موجب صرفه‌جویی در هزینه‌های انرژی مورد نیاز در فرآیند می‌شود. نتیجه‌ای که در کل می‌توان گرفت این است که فرآیند جذب کروم با نانوذرات اکسید آهن دارای مزایای متعددی است از جمله اینکه این فرآیند می‌تواند کروم شش ظرفیتی که برای سلامتی مضر است را به کروم سه ظرفیتی تبدیل کند، از سوی دیگر این روش قادر است مقادیر قابل توجهی از کروم محلول در آب را حذف کند، هزینه‌های انجام آن نسبتا پایین است، قابلیت استفاده در محیط‌های با حجم کم را دارا می‌باشد و شرایط عملیاتی نسبتا مناسبی نیز دارد چون می‌توان آنرا در دما، pH و دیگر شرایط طبیعی محیطی بکار برد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که بالاترین میزان حذف کروم زمانی است که از ترکیب جاذب نانوذرات اکسید آهن با جاذب زیست توده جلبکی برای پالایش آب استفاده گردیده و محلول دارای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده و البته زمان تماس جاذب با محلول کروم به میزان ۲۴۰ دقیقه طولانی شده، این مقدار برابر با ۹۴ درصد می‌باشد. اثر مهم استفاده از جاذب نانوذرات اکسید آهن کاهش میزان سمیت کروم می‌باشد، به این صورت که کروم شش ظرفیتی را به کروم سه ظرفیتی تبدیل می‌کند. افزایش میزان جاذب با میزان حذف کروم رابطه خطی مستقیم دارد، البته رابطه بین میزان غلظت کروم و میزان حذف این فلز، رابطه‌ای غیرخطی می‌باشد.

مراجع

[1] S. Rengaraj, S.H. Moon, *Water Research*, 2002, **36**, 1783.

[۲] حافظ گلستانی‌فر، "بررسی کارایی نانواکسید آلومینیوم و پودر آلومینیوم در حذف نیترات از محلول‌های آبی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران، ۱۳۹۰.

[۳] محمدرضا مهراسبی، زهره فرهمندکیا، "حذف فلزات سنگین از محیط آبی توسط جذب سطحی بر روی پوست موز اصلاح شده"، مجله سلامت و محیط فصلنامه علمی و پژوهشی انجمن علمی بهداشت ایران، شماره ۱، ۱۳۸۷، ۶۶-۵۷.

[4] A. Blanco, B. Sanz, M.J. Liama, J.L. Serra, *Journal of Biotechnol*ogy, **20**, 1999, 69.

[5] E. Fourest, *Applied Biochem Biotech*, **67**, 1997, 215.

[۶] فرشید قربانی، حبیب‌اله یونسی، "جذب زیستی یون‌های کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس ساکارومایسس سرویسیه"، آب و فاضلاب، شماره ۶۸، ۱۳۸۷، ۳۹-۳۳.

[۷] میترا محمدی، امیر فتوت، "بررسی کارایی فیلتر شن- خاک- ماده آلی در حذف فلزات سنگین مس، نیکل، روی و کروم از فاضلاب صنعتی"، مجله آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، شماره ۲۳، ۱۳۸۸، ۲۶۲-۲۵۱.

[۸] علی‌اکبر عظیمی، بهزاد ولی‌زاده، محمدرضا مسعودی‌نژاد، علی صفرزاده، "بررسی حذف کروم از پساب صنایع چرم‌سازی با استفاده از جوهر میوه بلوط"، محیط‌شناسی، شماره ۴۱، ۱۳۸۶، ۱۰-۵.

[9] L. Sun, L. Zhang, C. Liang, Z. Yuan, Y. Zhang, W. Xu, J. Zhang, Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2011, 5877.

[10] Z. Abedi, M.K. Khalesi, S. Kohestan Eskandari, *Iranian Journal of Toxicology*, **7**, 2013, 282.

[11] G. Asgari, A.R. Rahmani, J. Faradmal, *Journal of Research in Health Sciences Journal*, **12**, 2012, 45.

[12] D.G. Barselox, *Chromium Journal of Clinical Toxicology*, **37**, 1999, 173.

[13] B. Detmer, *Toxicology Letter*, **127**, 2002, 63.

[14] M. Nameni, M.R. Alavi Moghadam, M. Arami, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **5**, 2008, 161.

[۱۵] سیدحسن زوار موسوی، آزاده ارجمندی، "حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی بوسیله ضایعات روده گوسفند"، آب و فاضلاب، شماره ۱، ۱۳۸۹، ۶۸-۶۳.

[۱۶] شیوا احسانی‌پور، "استخراج و پیش تغلیظ یون‌های کادمیم، کبالت، مس و نیکل بر روی آمبرلیت XAD16 اصلاح شده با لیگاند THPTBCSCR جداسازی یون سرب با میکروارگانیسم ساکارومایسس سروزیه"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، ۱۳۸۸.

[17] A. Ameri, M. Gholami, F. Vaezi, M. Rahimi, M. Mahmodi, B. Moosavi, *Iranian J. Publ. Health*, **37**, 2008, 48.

[۱۸] لیلا نیازی، اصغر لشنیزادگان، محمودرضا رحیمی، "مدل‌سازی و طراحی نیمه صنعتی جذب کروم با پوست بلوط فعال‌سازی شده"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه دولتی یاسوج، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، ۱۳۹۰.

[19] US Environmental Protection Agency, Variance technology findings for contaminants regulated before 1996, EPA Office of Water Report 815-R-98-003, 1998a.

[20] S. Richardson, *Anal, Chem*, **75**, 2003, 2831.

[21] M. Riahi Samani, S.M. Borghei, A. Olad, M.J. Chaichi, *Iran. J. Chem. Eng*, **30**, 2011, 97.

[۲۲] موسی نظری، علی‌اصغر روحانی، صاحبعلی منافی، "سنتز سوپر پارامغناطیس اکسید آهن به روش رسوب‌دهی شیمیایی و بررسی پارامترهای موثر بر آن"، مجله تحقیقات مواد نانوکامپوزیتی، شماره ۵، ۱۳۸۹، ۴۹-۴۳.

[۲۳] ساعد هاشمی، مهر اورنگ قایدی، محمودرضا رحیمی، "بررسی حذف فلزات سنگین با استفاده فیلتری از جنس مخلوط زیست توده‌ای جلبک و قارچ"، پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی شیمی، زمستان ۱۳۹۱.

[24] N. Saifuddin, A.Z. Raziah, *Journal of Applied Sciences Research*, **12**, 2007, 2091.

[۲۵] علیرضا بهزادنیا، "بررسی و کارایی استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم در حذف فلزات سنگین (کروم- سرب) از محلول‌های آبی"، پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی شیمی، شهریور ۱۳۹۲.
[۲۶] مینا قلی‌پور، حسن هاشمی‌پور، "حذف Cr ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی و مطالعه فرآیندهای جذب سطحی و واجذب"، اولین همایش فناوری‌های پالایش در محیط زیست، خرداد ۱۳۹۰.
[۲۷] مریم شکوهی، حسین فقیهیان، حشمت‌اله نور مرادی، "بررسی راندمان سیلیکا آئروژل اصلاح شده در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی"، مجله تحقیقات نظام سلامت، سال ششم، ویژه‌نامه ۱۳۸۹، ۹۷۴-۹۸۲.