



تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت جدید مغناطیسی EDTA/ کیتوزان/CeZnO تحت تابش نور UV

محمد دلنواز^{۱*}، معصومه شیخ حسینی^۱، علیرضا شاکری^۲

۱- گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۷
بازنگری: ۱۳۹۹/۰۶/۰۲
پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۳
ارائه آنلاین: ۱۳۹۹/۰۶/۲۰

کلمات کلیدی:

کیتوزان مغناطیسی
نانو کامپوزیت
EDTA
کروم شش ظرفیتی
فاضلاب صنعتی

خلاصه: با توجه به استفاده روز افزون از کروم در صنایع مختلف، آلودگی آب با کروم به یک مشکل قابل توجه در جهان تبدیل شده است. کروم شش ظرفیتی (Cr(VI)) به عنوان یک ماده سمی برای موجودات آبی، حیوانات و انسان و به عنوان یک عامل سرطانزا شناخته شده است بنابراین تصفیه این نوع فاضلاب از اهمیت بالایی برخوردار است. در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید EDTA/کیتوزان/CeZnO (MEC-CeZnO) تولید و برای حذف یون‌های فلز سنگین (Cr(VI)) از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. مورفولوژی، ساختار و ویژگی‌های نانوکامپوزیت جدید مغناطیسی MEC-CeZnO توسط روش‌های XRD، EDX، SEM، شناسایی و تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH اولیه، زمان تماس و غلظت اولیه (Cr(VI)) در راندمان سیستم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانو ذرات MEC-CeZnO با میانگین قطر کمتر از ۵۰ نانومتر، بهترین عملکرد احیاء (Cr(VI)) در غلظت ورودی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۳ و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه داشته است. همچنین مطالعات سینتیک فرآیند نشان داد که نتایج فرآیند احیاء (Cr(VI)) از مدل سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کنند. در نهایت قابلیت استفاده مجدد از نانوکامپوزیت در ۵ سیکل مورد آزمایش قرار گرفت؛ نتایج حاکی از راندمان بالای ۹۰٪ نانوکامپوزیت در احیاء یون‌های فلزی، در هر بار استفاده مجدد از نانوکامپوزیت بود.

و ۱ mg/L می‌باشد. متداول ترین حالت اکسیداسیون Cr در طبیعت به صورت Cr(III) و Cr(VI) است. Cr(VI) خطرناک‌تر از Cr(III) است، زیرا می‌تواند به عنوان CrO_4^{2-} یا $HCrO_4^-$ از طریق غشاهای سلولی پخش شود و مولکول‌های بیولوژیکی را اکسید کند [۲]. فرایندهای فیزیکی و شیمیایی گسترده‌ای برای حذف کروم از فاضلاب مانند فیلتراسیون [۳]، رسوب الکتروشیمیایی [۴]، جذب [۵ و ۶]، احیا توسط نانو ذرات آهن [۷] و سیستم‌های غشایی یا فرآیند تبادل یونی [۸ و ۹] در دسترس است. در بین این روش‌ها، جذب یونی از نظر اقتصادی مطلوب‌ترین روش است، در حالی که از لحاظ فنی نیز آسان است [۱۰].

کیتوزان پلیمری است که به دلیل حضور گروه‌های آمینه (NH_2^-) در ساختار خود که با یون‌های فلزی در محلول توسط تبادل یونی و واکنش‌های پیچیده تعامل دارند دارای خواص بسیار خوبی برای جذب یون‌های فلزات سنگین است [۱۱]. جاذب‌های نانو نمی‌توانند به راحتی از محلول آبی با تصفیه یا سانتریفیوژ جدا شوند، لذا استفاده از فناوری جاذب مغناطیسی برای حل این مشکلات زیست محیطی در سال‌های اخیر مورد توجه چشم‌گیری

۱- مقدمه

آلودگی آب توسط فلزات سنگین سمی که ناشی از تخلیه فاضلاب صنعتی به منابع آب‌های پذیرنده است یک مشکل زیست محیطی در سراسر جهان به شمار می‌آید. رشد سریع صنعتی سازی منجر به انتشار فلزات سنگین سمی به منابع آب‌های پذیرنده شده است. در بین انواع فلزات سنگین، کروم (Cr) یکی از آلاینده‌های سمی است که توسط صنایع آب‌کاری، برنزه کردن چرم، ساخت و تکمیل فلز، صنایع نساجی و تهیه کرومات تولید می‌شود [۱]. در سال ۲۰۰۷ آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، حداکثر حد مجاز کروم در آب آشامیدنی را $100 \mu g/L$ گزارش و سازمان بهداشت جهانی (WHO) نیز حد مجاز کروم در آب‌های طبیعی و فاضلاب‌ها را $0.05 mg/L$ و حداکثر غلظت مجاز کروم در آب آبیاری را $0.1 mg/L$ گزارش کرده است. استاندارد تخلیه پس‌آب برای کروم شش ظرفیتی طبق استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران نیز برای تخلیه به آب‌های سطحی، چاه جاذب و مصارف کشاورزی و آبیاری به ترتیب برابر 0.5 ، 1

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: delnavaz@khu.ac.ir



از جمله Cr(VI) بررسی شد. نتایج نشان داد با توجه به نوع فلز سنگین، عملکرد فتوکاتالیست ZnO متفاوت است [۱۸]. عزیزاده و همکاران از کامپوزیت مغناطیسی کیتوزان اصلاح شده با EDTA و فتوکاتالیست TiO_2 جهت حذف همزمان فلز سنگین کادمیوم و ماده آلی فنول استفاده کردند و بهترین حالت جذب فلز سنگین کادمیوم در $pH=5-6$ به میزان 20.9 mg/g به دست آمد [۵].

در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید MEC-CeZnO برای حذف Cr(VI) سنتز گردید. در فرآیند حذف فتوکاتالیستی کروم (شش ظرفیتی) فرایند احیاء روی می‌دهد. بدین صورت که با تابیدن نور در حضور فتوکاتالیست مولکول‌های کروم شش ظرفیتی به کروم با ظرفیت دو، سه، چهار و بعضاً پنج ظرفیت تبدیل می‌شوند. این مولکول‌های کروم با ظرفیت پایین‌تر از کروم شش ظرفیتی، بی‌خطر بوده ولی در صورت عدم وجود نور و فتوکاتالیست قابلیت ترکیب مجدد و تشکیل کروم شش ظرفیتی را دارند. به همین دلیل محققان در این مطالعه تصمیم گرفتند در کنار فتوکاتالیست از جاذب نیز استفاده کنند تا مولکول‌های تجزیه شده کروم توسط جاذب از محلول‌های آبی حذف شوند، به همین دلیل جاذب کیتوزان به کار برده شد. این کامپوزیت در مقیاس نانو، توسط اتصال دهنده تثبیت شده و سازگار با محیط زیست EDTA تولید و توسط آنالیزهای SEM، EDX و XRD شناسایی و میزان حذف یون‌های Cr(VI) در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت سینتیک فرایند تعیین شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد مصرف شامل کیتوزان (با درجه استیل زدایی ۸۵-۷۵٪ و وزن مولکولی 322 g/mol) و فرس سولفات ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) از شرکت سیگما-آلدیج و نیترات روی ($Zn(NO_3)_2$)، نمک سریم نیترات ($CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$) و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. آلاینده مورد آزمایش، دی کرومات پتاسیم بود که مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

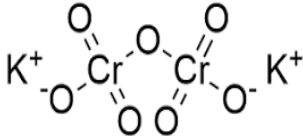
در این تحقیق از دستگاه از pH مدل HQD40 متر Hach ساخت کشور آمریکا، همزن مغناطیسی Velp ساخت کشور ایتالیا، ترازوی دیجیتالی And مدل GL300 ساخت کشور ژاپن، دستگاه امواج فراصوت (اولتراسونیک) Elma ساخت کشور آلمان، دستگاه ساترفیوژ مدل BS400، آون و کوره ساخت شرکت شیماز ایران استفاده شد. همچنین برای بررسی مورفولوژی کامپوزیت، اندازه نانوذرات و تجزیه و تحلیل خصوصیات

قرار گرفته است [۱]. معمولاً جاذب‌های مغناطیسی از طریق یک اتصال دهنده در محیط امولسیون تهیه می‌شوند. با این حال اتصال دهنده‌های رایج مانند گلو تارآلدهید و اپی کلرو هیدرین پتانسیل بالایی در سمیت دارند و این فرآیند با درگیر کردن گروه‌های عملکردی، منجر به کاهش قابل توجه جذب یون‌های فلزی می‌شود. بنابراین نیاز به یک اتصال دهنده غیرسمی و دارای گروه‌های عملکردی برای اصلاح سطح جاذب احساس می‌شود. EDTA نه تنها نقش اتصال دهنده‌ای ارزان و سازگار با محیط زیست را بازی می‌کند بلکه به عنوان لیگاند‌های چند دندانه‌ای در کنار کیتوزان در جذب یون‌های فلزی کمک می‌کند [۵]. در راستای حذف آلاینده‌های آلی و احیاء فلزات سنگین نیز فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از ZnO اصلاح شده با سریم به عنوان روشی کارآمد شناخته شده است [۱۲].

در مطالعه Gokila و همکاران از نانو کامپوزیت آلجینات/کیتوزان در سال ۲۰۱۷ برای حذف Cr(VI) استفاده شد [۱۳]. Nithya [۱۴] و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶ برای حذف Cr(VI) از نانوکامپوزیت کیتوزان/سیلیکاژل استفاده شد. Repo و همکاران به بررسی خواص جذب سطحی کیتوزان-EDTA در محلول‌های آبی حاوی کبالت (II) و Ni ((II) پرداختند. برای این منظور، لیگاند‌های EDTA بر روی ماتریس پلیمر کیتوزان تثبیت شد. جذب کبالت (II) و Ni (II) توسط جاذب آماده شده با شرایط متفاوت pH محلول، گروه کاربردی، زمان تماس و غلظت فلزات مطالعه شد. بازده جذب مورد مطالعه $93/6\%$ و $99/5\%$ برای mg/L ۱۰۰ از کبالت (II) و Ni (II) در شرایط دوز جاذب 2 mg/L به دست آمد. سینتیک فرایند نیز در هر دو حالت از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت میکرد. در مطالعه Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۶، از کامپوزیت کیتوزان/اکسید گرافن اصلاح شده برای حذف Cr(VI) استفاده شد. در این مطالعه از TEM، SEM، XRD و FT-IR برای مشخصه یابی به کار برده شد و نتایج نشان داد سینتیک این آزمایش از شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذره‌ای و ایزوترم جذب از لانگمویر و فرنرلیچ پیروی می‌کند [۱۵]. در مطالعه Chen و همکاران در سال ۲۰۱۷، از کیتوزان مغناطیسی اتصال داده شده با Zr(VI) برای جذب Cr(VI) استفاده شد و نتایج حداکثر جذب $280/97 \text{ mg/g}$ در $pH=4$ را حاصل شد [۱۶]. در سال ۲۰۱۶ دهقانی و همکاران در حذف Cr(VI) با استفاده از فرآیند فتوکالیستی UV/H_2O_2 به این نتیجه رسیدند که در فرآیند فتوکاتالیستی کروم سمی (VI) قابلیت احیاء به کروم (III) را دارد [۱۷]. همچنین در مطالعه‌ی Le و همکاران در سال ۲۰۱۹، اثر فتوکاتالیست ZnO در احیاء گروهی از فلزات سنگین

جدول ۱. مشخصات آلاینده مورد آزمایش

Table 1. Specifications of tested contaminate

پتاسیم دی کرومات	نوع آلاینده مشخصات
$K_2Cr_2O_7$	فرمول شیمیایی
۲۹۴/۱۸۵	وزن مولکولی (g/mol)
پودر قرمز- نارنجی	شکل ظاهری
	ساختار مولکولی
سمی، خورنده و سرطان‌زا	ملاحظات

شد. سپس نانوکامپوزیت آماده شده، توسط آهن‌ربا جدا سازی و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

۲-۲- روش‌های اندازه‌گیری

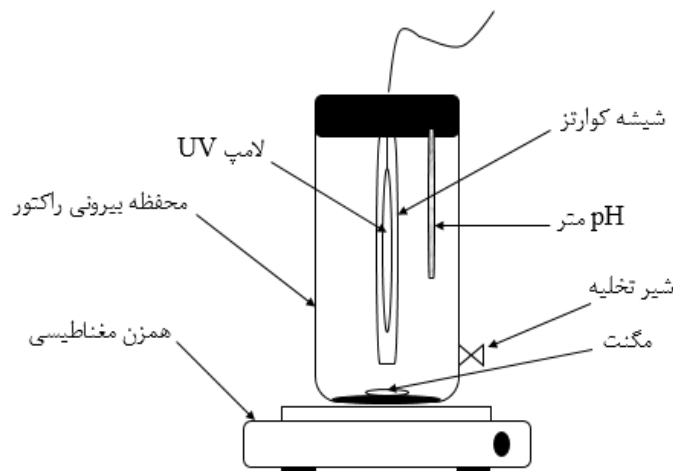
به منظور انجام آزمایش‌ها، محلول مادر Cr(VI) با غلظت mg/L ۵۰۰ با حل کردن ۱/۴۱۴ گرم از نمک پتاسیم دی کرومات در یک لیتر آب مقطر تهیه شد. سایر غلظت‌های مورد نیاز محلول کروم با روش رقیق سازی متوالی از محلول مادر ساخته شدند. جهت بررسی اعتبار آزمایش‌های انجام شده در هر مرحله بعد از نمونه‌گیری و اندازه‌گیری کروم باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر، مقدار کروم باقی‌مانده در نمونه مشابه نیز توسط دستگاه طیف سنج اتمی اندازه‌گیری و میزان اختلاف در دو دستگاه بررسی گردید. بسته به نوع پارامترهای مورد بررسی از قبیل pH اولیه (۳-۷)، زمان فرایند (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ min) و غلظت یونهای کروم (۳۰، ۴۰ mg/L) تغییرات اعمال شدند و نمونه‌ها برای اختلاط کامل روی دستگاه همزن تحت نور UV که در محفظه‌ای از جنس کوارتز بود قرار گرفتند. میانگین دو بار اندازه‌گیری نتایج آزمایشات در رسم نمودارها استفاده شده است. جزئیات راکتور مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.

به منظور تنظیم pH، از محلول ۰/۱ مولار HCl و NaOH استفاده شد. بعد از خاتمه زمان انجام آزمایش‌ها، نانوکامپوزیت به کمک آهن‌ربا از محلول جدا سازی شد و نهایتاً به منظور اندازه‌گیری یونهای فلزی باقی‌مانده

شیمیایی نانوکامپوزیت از میکروسکوپ FEI ESEM QUANTA ساخت کشور آمریکا و آنالیز عنصری فازهای مختلف از آشکار ساز EDAX EDS Silicon Drift 2017 ساخت کشور آمریکا و به منظور بررسی خصوصیات کریستالی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Xpert کمپانی PANalytical ساخت کشور هلند، جهت بررسی تخلخل سنجی نانو کامپوزیت از آنالیز BET توسط دستگاه با مدل Bel-sorp M10 کشور ژاپن و در نهایت به منظور اندازه‌گیری میزان یون‌های باقی‌مانده کروم در محلول از دستگاه اسپکتروفتومتر کمپانی Hach مدل DR-3900 ساخت کشور آمریکا استفاده شد. همچنین در این تحقیق از لامپ UV-C با توان ۸ وات ساخت کشور چین با طول موج ۲۵۳ نانومتر و جریان ۱۵۰ میلی‌آمپر جهت انجام فرآیند فتوکاتالیستی استفاده شد.

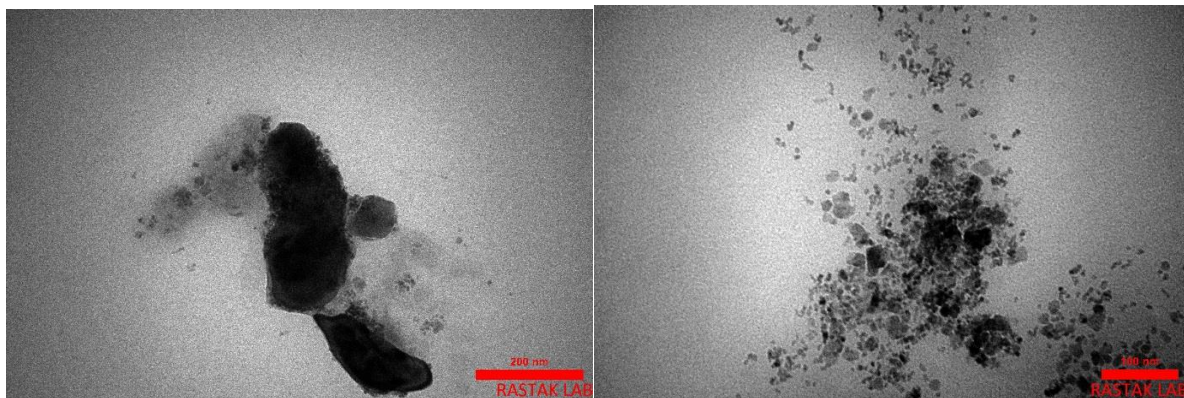
۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

ذرات فتوکاتالیست ZnO اصلاح شده با سربیم به روش سل‌ژل [۱۲] و نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی [۱۶] تولید شدند. در ادامه هسته‌های مغناطیسی Fe_3O_4 در امولسیون آب و روغن (W/O) توسط اتصال دهنده EDTA، به زنجیره پلیمری کیتوزان متصل شدند. در این روش، مخلوط کیتوزان، EDTA، Fe_3O_4 و امولسیون با حلال متانول، به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس تحت رفلاکس و همزن و بعد از جدا سازی به مدت ۶ ساعت با اتانول تحت هم زدن مداوم قرار گرفتند [۱۹]. در نهایت، مخلوط حاوی کیتوزان مغناطیسی، نانو ذرات CeZnO و آب مقطر به مدت ۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک هم زده



شکل ۱. راکتور استفاده شده در این تحقیق

Fig. 1. The reactor used in this research



شکل ۲. تصویر TEM

Fig. 2. TEM image

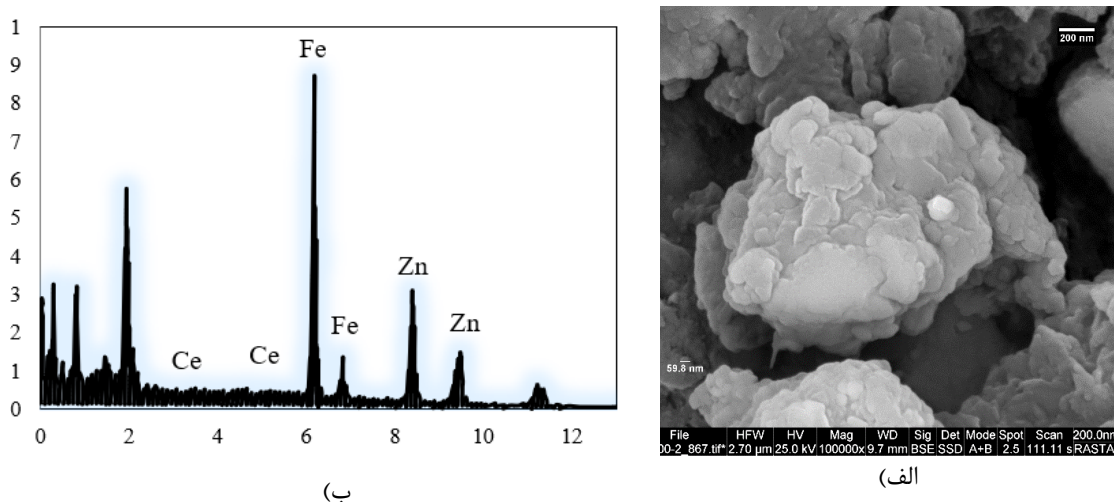
تصویر TEM نانوکامپوزیت در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه میگردد اندازه ذرات کامپوزیت در حدود ۴۵ نانومتر تخمین زده شده و ترکیبات تشکیل دهنده نانوکامپوزیت با یکدیگر هم پوشانی دارند. از آنجایی که در تولید این کامپوزیت از چهار ترکیب مختلف استفاده شده است قرار گرفتن اندازه محصول نهایی در مقیاس نانو باعث افزایش سطح ویژه و سطح تماس نانوکامپوزیت و در نتیجه ارتقاء قابلیت حذف آلاینده خواهد شد. خصوصیات مورفولوژی و ترکیب نمونه در لایه‌های سطحی نانوکامپوزیت توسط تصویر SEM تهیه شد و یک تصویر چند بعدی از ساختار نمونه شکل ۳-الف قابل مشاهده است. طبق طیف EDX نانوکامپوزیت که در

در محلول از روش رنگ سنجی استفاده گردید. جهت رسم نمودار استاندارد، غلظت‌های کروم ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ میلی‌گرم در لیتر و ۱۰۰ mL آب مقطر به عنوان شاهد تهیه گردید. میزان جذب هر غلظت در طول موج ۵۴۰ نانومتر قرائت شد و نمودار استاندارد و معادله خط مربوط به آن به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

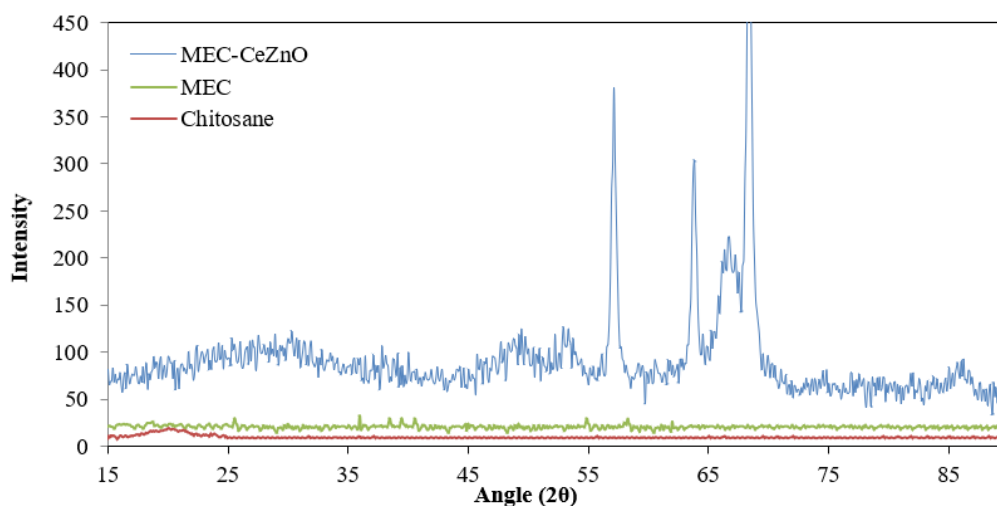
۳-۱- شکل و ساختار نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

بررسی شکل و ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده در این تحقیق با استفاده از آنالیزهای SEM، TEM، EDX، XRD و BET تعیین شد.



شکل ۳. الف- تصویر SEM ب- طیف EDX نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

Fig. 3. A. SEM image B. Spectrum EDX of MEC-CeZnO nanocomposite

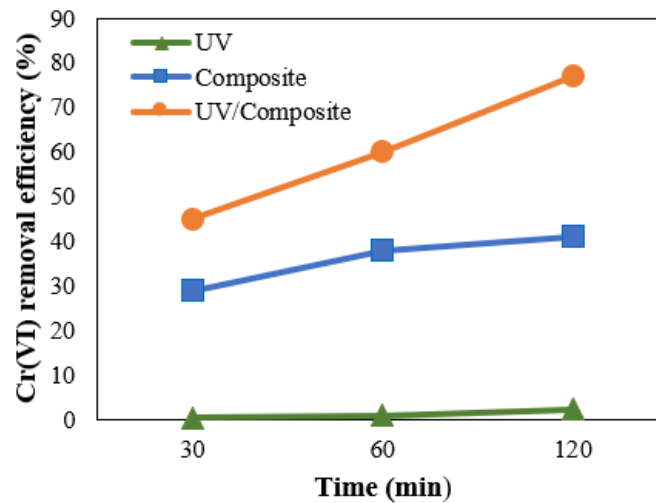


شکل ۴. طیف XRD نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

Fig. 4. XRD spectra of MEC-CeZnO nanocomposites

سنتز شده $CeZnO$ است. نتایج آزمایش XRD نانوکامپوزیت ساخته شده در شکل ۴ نشان داده شده است. از آنجا که الگوی پراش هر ترکیب به دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی، منحصر به فرد است، می‌توان با مطالعه زاویه‌ای که پیک‌های XRD در آن تشکیل می‌شوند و شدت نسبی هر پیک، نوع مواد و فاز آن‌ها را شناسایی کرد. بنابراین فاز مگنتیت (Fe_3O_4) با استفاده از استاندارد (JCPDS no.01-075-0449) و فاز هگزگونال

شکل ۳-ب نشان داده شده است، پیک‌های مربوط به C ، N و O پراکندگی عناصر تشکیل دهنده کیتوزان و EDTA و عناصر O ، Zn ، Ce و Fe پراکندگی عناصر تشکیل دهنده نانو ذرات $CeZnO$ و Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه نانو کامپوزیت MEC-CeZnO به میزان 210 g/m^2 به دست آمد و این بیانگر سنتز موفقیت آمیز نانو کامپوزیت، به دلیل افزایش مساحت سطحی و نیز کاهش میزان حفره‌ها در مقایسه با ذرات



شکل ۵. بررسی اثر حذف کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت و UV به تنهایی و همزمان

Fig. 5. Investigation of the effect of chromium (VI) removal by nanocomposite and UV alone and simultaneously

و نانو پودر سنتز شده CeZnO توسط استاندارد (-JCPDS no.36) 1451) در ماده تشخیص داده شد. همچنین پیک ضعیفی در $2\theta/^\circ$ دیده می‌شود که احتمالاً مربوط به ساختار کریستالی اکسید سریم بوده و وجود این دو ماده در نانوکامپوزیت MEC-CeZnO صراحتاً تایید شده است.

۳-۲- آزمایشات کنترلی اولیه برای بررسی راندمان حذف Cr(VI) در ابتدای فرآیند جهت بررسی اثر نانوکامپوزیت در حذف کروم (VI) میزان غلظت 30 mg/l کروم در $\text{pH}=7$ ساخته و راندمان حذف آن در سه حالت UV به تنهایی، کامپوزیت به تنهایی و کامپوزیت/UV بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد زمانی که کامپوزیت ساخته شده در حضور نور UV قرار می‌گیرد راندمان حذف بالاتری نسبت به سایر حالت‌های مورد بررسی دارد. به همین دلیل ادامه فرآیند حذف آلاینده در حضور همزمان کامپوزیت و نور UV بررسی شد.

۳-۳- تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف Cr(VI) یکی از پارامترهای مهم در کارایی فرآیند فتوکاتالیست pH اولیه محلول است، به همین منظور در این پژوهش با تغییرات pH اولیه محلول تاثیر آن بر حذف Cr(VI) مطالعه شد. pH در سه سطح مختلف (۷ و ۵ و ۳) در غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) و در غلظت ثابت است [۲۰].

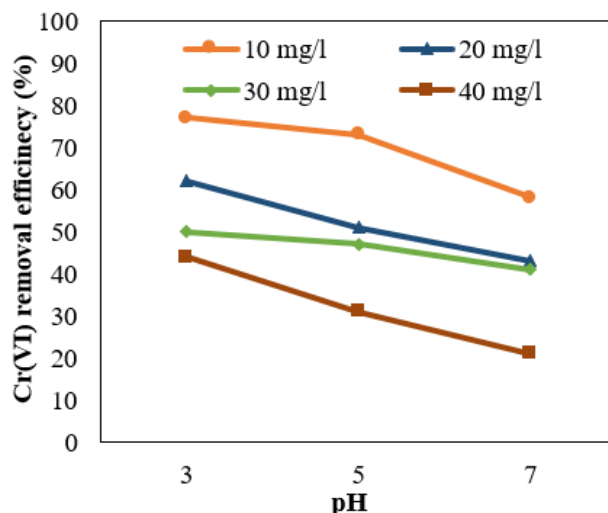
Naimi و همکاران در سال ۲۰۱۵ نیز احیا کروم شش ظرفیتی با کاتالیست ZnO-TiO_2 را بررسی کردند که در آن بهترین کارایی کامپوزیت در $\text{pH}=3$ به دست آمد و با افزایش pH در مدت زمان فرآیند ۱۲۰ دقیقه و میزان کاتالیست استفاده شده به میزان 1 g/L کارایی فرآیند

۳-۳- تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف Cr(VI) یکی از پارامترهای مهم در کارایی فرآیند فتوکاتالیست pH اولیه محلول است، به همین منظور در این پژوهش با تغییرات pH اولیه محلول تاثیر آن بر حذف Cr(VI) مطالعه شد. pH در سه سطح مختلف (۷ و ۵ و ۳) در غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) و در غلظت ثابت

۳-۳- تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف Cr(VI) یکی از پارامترهای مهم در کارایی فرآیند فتوکاتالیست pH اولیه محلول است، به همین منظور در این پژوهش با تغییرات pH اولیه محلول تاثیر آن بر حذف Cr(VI) مطالعه شد. pH در سه سطح مختلف (۷ و ۵ و ۳) در غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) و در غلظت ثابت

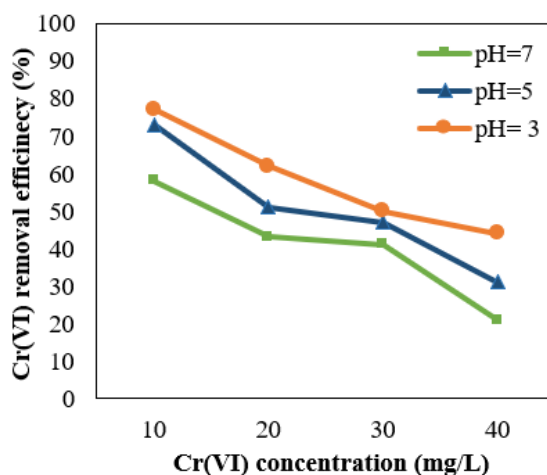
۳-۳- تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف Cr(VI) یکی از پارامترهای مهم در کارایی فرآیند فتوکاتالیست pH اولیه محلول است، به همین منظور در این پژوهش با تغییرات pH اولیه محلول تاثیر آن بر حذف Cr(VI) مطالعه شد. pH در سه سطح مختلف (۷ و ۵ و ۳) در غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) و در غلظت ثابت

۳-۳- تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف Cr(VI) یکی از پارامترهای مهم در کارایی فرآیند فتوکاتالیست pH اولیه محلول است، به همین منظور در این پژوهش با تغییرات pH اولیه محلول تاثیر آن بر حذف Cr(VI) مطالعه شد. pH در سه سطح مختلف (۷ و ۵ و ۳) در غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) و در غلظت ثابت



شکل ۶. تاثیر pH بر راندمان حذف Cr(VI)

Fig. 6. Effect of pH on Cr (VI) removal efficiency



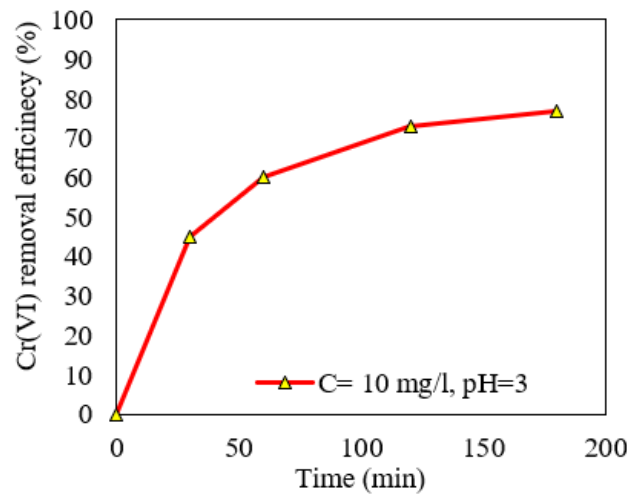
شکل ۷. تاثیر تغییرات غلظت اولیه بر راندمان حذف Cr(VI)

Fig. 7. The effect of initial concentration changes on Cr (VI) removal efficiency

تغییرات غلظت در چهار سطح متفاوت (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر) و هر کدام در pH های مختلف (۳، ۵ و ۷) آزمایش گردید. همچنین غلظت نانوکامپوزیت استفاده شده ثابت و برابر ۵۰۰ mg/L و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه بود. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، در pH=۳ با افزایش غلظت از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم در لیتر راندمان حذف ۳۳٪ درصد کاهش یافته و از ۷۷٪ در غلظت ۱۰ mg/L به ۴۴٪ در غلظت ۴۰ mg/L رسیده است. نتایج به دست آمده حاکی از این است که با افزایش غلظت راندمان حذف

کاهش یافت [۲۱]. در پژوهش مشابه دیگری در سال ۲۰۱۸ توسط Alam و همکاران به منظور احیا کروم شش ظرفیتی، کاتالیست ZnWO₄-CO سنتز شد که نتایج آن حاکی از بهترین عملکرد کاتالیست در حدود ۶۰٪ در محدوده اسیدی و در pH=۳ بود [۲۲].

۳-۴- تاثیر تغییرات غلظت اولیه بر راندمان حذف Cr(VI)
به منظور بررسی تاثیر افزایش غلظت در راندمان حذف Cr(VI).



شکل ۸. تاثیر مدت زمان فرآیند در حذف Cr(VI)

Fig. 8. Effect of process duration on Cr (VI) removal

در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه حاصل شده است. بیشترین سرعت برای حذف کروم در مدت زمان ۳۰ دقیقه اول به میزان ۴۵٪ بوده است و از زمان ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه، ۳۲٪ افزایش راندمان حاصل شد. در تحقیق Alizadeh و همکاران (۲۰۱۸) اثر زمان ماند فرآیند در جذب کادمیوم (II) در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و pH=۵ بررسی و نتایج نشان داد جذب فلز در ۲ ساعت آغازین افزایش یافته و به حداکثر جذب خود رسیده است. زمان تعادل جذب در اطراف ۱۲۰ دقیقه مشاهده شد و فراتر از این زمان تغییری در جذب رخ نداده است [۵].

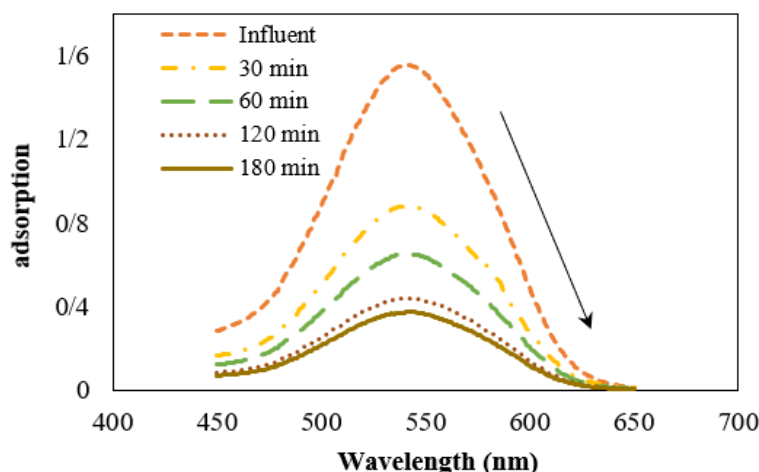
۳-۶- بررسی دامنه تغییرات طول موج در حالت بهینه حذف Cr(VI) در pH=۳، غلظت ورودی آلاینده ۱۰ mg/L و در زمان ماند ۱۸۰ دقیقه به میزان (۷۷٪) به دست آمد. در این حالت برای زمان‌های مختلف نمونه برداری دامنه تغییرات جذب نور از ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتری تهیه شد (شکل ۹). نتایج نشان داد که با افزایش زمان ماند و افزایش راندمان حذف Cr(VI)، میزان جذب صورت گرفته در دامنه تغییرات کاهش یافته است و همان طور که ملاحظه میشود هر چقدر غلظت آلاینده خروجی کمتر شود، میزان جذب نیز کمتر می‌شود.

کاهش می‌یابد.

کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت آلاینده در تطابق با نتایج سایر محققان است. در پژوهش مشابه Mohagheghian و همکاران در سال ۲۰۱۹، کارایی فتوکاتالیست $Fe_3O_4-WO_3-APTES$ روی حذف Cr(VI) مورد ارزیابی قرار دادند. بر اساس یافته‌ها، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، نرخ حذف آن کاهش یافته است. به این ترتیب، بالاترین میزان حذف Cr(VI) در غلظت ۱۰ mg/L گزارش شد و کمترین کارایی آن در غلظت ۵۰ mg/L به دست آمد [۲۳]. Haghghi و همکاران در سال ۲۰۱۷، احیا فتوکالیستی کروم با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-۵ را بررسی کردند. نتایج نشان داد راندمان حذف با افزایش pH و افزایش غلظت کروم ورودی کاهش یافته است. طبق این مطالعه بهترین کارایی در pH=۳ به دست آمد در حالی که زمان تابش ۶۰ دقیقه و میزان کاتالیست ورودی ۸۰۰ mg/L و غلظت کروم ورودی ۱۰ mg/L بوده است [۲۰].

۳-۵- تاثیر مدت زمان فرآیند بر راندمان حذف Cr(VI)

اثر زمان ماند فرآیند در جذب Cr(VI) در غلظت اولیه ۱۰ mg/L و pH=۳ در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه میگردد با گذشت زمان راندمان حذف Cr(VI) افزایش داشته داشت و راندمان ۷۷٪



شکل ۹. اسکن طول موج در حالت حذف بهینه

Fig. 9. Wavelength scanning in optimal removal mode

۳-۷- استفاده مجدد از نانوکامپوزیت

بر اساس مطالعات انجام شده، یکی از شاخصه‌های مهم برای ساخت انواع نانوکامپوزیت‌ها، میزان کارایی نانوکامپوزیت در زمان استفاده مجدد است. جهت بررسی عملکرد احیا نانوکامپوزیت و استفاده مجدد از آن، آزمایش‌های مربوط به استفاده مجدد در ۵ سیکل بررسی شدند. به این منظور ۵ ظرف به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر با $\text{pH}=7$ که حاوی Cr(VI) با غلظت 40 mg/L بود، آماده گردید و به مقدار 500 mg/L از نانوکامپوزیت اضافه شد. بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه، نانوکامپوزیت با آهن‌ریا جمع‌آوری شده و با 0.1 M NaOH و آب مقطر شست و شو داده شد و این مراحل در ۵ سیکل انجام گردید. در پایان جذب نهایی محلول Cr(VI) حاصل از هر سیکل در دستگاه اسپکتوفتومتر قرائت شد. نتایج حاصل در شکل ۱۰ نشان می‌دهد کارایی فتوکاتالیست پس از پنج بار استفاده مجدد، به منظور حذف کروم، راندمان بالای ۹۰٪ داشته است.

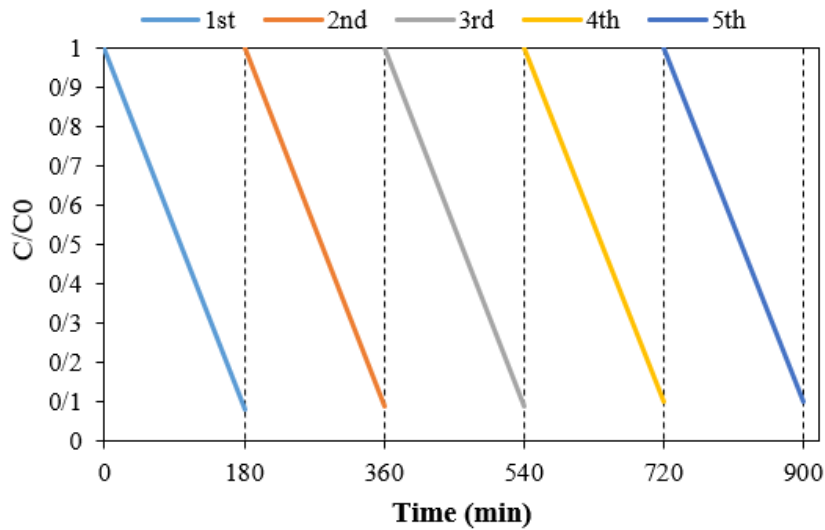
۳-۸- بررسی سینتیک فرآیند احیاء یون‌های فلزی Cr(VI)

سرعت فرآیند احیاء یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی است که در طراحی آزمایشات در محیط آزمایشگاهی مورد توجه قرار می‌گیرد. بدین منظور، از

مدل سینتیکی لانگمویر-هینشلود^۱ که در ابتدا برای توصیف واکنش‌های کمی میان گاز-جامد توسعه داده شد ولی در حال حاضر معمولاً برای بیان فرآیند کاتالیستی ناهمگن استفاده می‌شود [۲۴] استفاده گردید. در یک سیستم فتوکاتالیستی ناهمگن، فرض بر این است که احتمالاً واکنش بر روی سطح کاتالیست رخ می‌دهد [۲۵]. از این رو، جذب واکنش‌دهنده بر روی سطح کاتالیست یک مرحله پیش نیاز است. مدل لانگمویر-هینشلود مطابق رابطه (۱) بیان می‌شود.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_{ad} C}{1 + KC} \quad (1)$$

در این معادله، r سرعت واکنش ($\text{mg/L}\cdot\text{hr}$)، C غلظت واکنش‌دهنده (mg/L)، t زمان واکنش (hr)، K_r ثابت سینتیک (hr^{-1}) و K_{ad} ثابت تعادل جذب (hr^{-1}) است. در صورتی که میزان جذب و یا غلظت آلاینده کم باشد، رابطه (۱) به سینتیک مرتبه اول تبدیل شده و توسط رابطه (۲) بیان می‌شود.



شکل ۱۰. راندمان استفاده مجدد از نانوکامپوزیت

Fig. 10. Nanocomposite reuse efficiency

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور حذف یون‌های فلزی Cr(VI) از محلول آبی، از کیتوزان به عنوان ماده پایه استفاده شد. در این راستا برای پایداری کیتوزان و بهبود قابلیت حذف، اتصال دهنده‌های EDTA برای نشان دادن هسته‌های مغناطیسی Fe_3O_4 بر روی شبکه پلیمری کیتوزان استفاده شدند. در نهایت این کامپوزیت با CeZnO به عنوان فتوکاتالیست سنتز شد. خلاصه نتایج این تحقیق به شرح زیر است:

- مساحت سطح ویژه و میانگین قطر حفرات نانو کامپوزیت -MEC CeZnO به ترتیب 210 g/m^2 و 45 nm به دست آمد و این بیانگر سنتز موفقیت آمیز نانو کامپوزیت، به دلیل افزایش مساحت سطحی و نیز کاهش میزان حفره‌ها در مقایسه با ذرات سنتز شده CeZnO است.
- در غلظت‌های مختلف با افزایش pH کارایی فرآیند در حذف (VI) Cr کاهش یافته است. در غلظت 10 mg/L با افزایش pH، راندمان به مقدار ۲۰٪ کاهش و از مقدار ۷۷٪ در pH=۳ و به ۵۸٪ در pH=۷ در مدت ۱۸۰ دقیقه رسیده است.

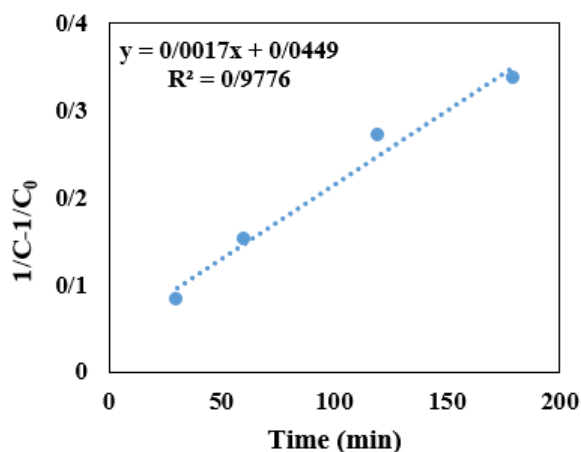
- نتایج به دست آمده حاکی از این است که با افزایش غلظت راندمان

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = K_{app} t \quad (2)$$

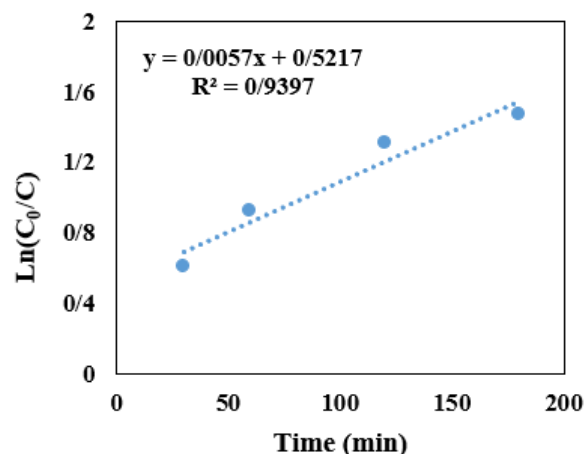
با رسم $\ln(C/C_0)$ در مقابل t یک خط راست حاصل خواهد شد که شیب این خط برابر ثابت سینتیک ظاهری (K_{app}) است. معادله سینتیکی مرتبه دوم نیز با رابطه خطی (۳) به دست می‌آید که در این رابطه، k ثابت سینتیک مرتبه دوم ($l \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) است. با رسم $C-1/C_0/1$ در مقابل t یک خط راست حاصل خواهد شد که شیب این خط برابر ثابت سینتیک مرتبه دوم است.

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad (3)$$

مطابق شکل ۱۱ بر طبق مقایسه ضریب همبستگی (R^2)، مدل سینتیکی مرتبه دوم با همبستگی بسیار بالا نسبت به مدل سینتیکی شبه درجه اول، تطابق بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد و فرآیند احیاء Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت از این مدل سینتیکی پیروی می‌کند.



(ب)



(الف)

شکل ۱۱. الف) نمودار خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول، ب) مدل سینتیکی درجه دوم احیاء Cr(VI)

Fig. 11. A. Linear diagram of the kinetic model Pseudo-first degree, B. Kinetic model Pseudo-second degree of Cr (VI) Reduction

پژوهشی دانشگاه خوارزمی جهت فراهم کردن محیط آزمایشگاهی و همکاری در مسیر انجام پروژه قردرانی نمایند.

منابع

- [1] N.N. Thinh, P.T.B. Hanh, L.T.T. Ha, L.N. Anh, T.V. Hoang, V.D. Hoang, L.H. Dang, N.V. Khoi, T.D. Lam, Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Materials Science and Engineering: C*, 33(3) (2013) 1214-1218.
- [2] P. Gopi Krishna, M. Gladis, U. Rambabu, T. Prasada Rao, G. Naidu, Preconcentrative Separation of Chromium(VI) Species from Chromium(III) by Coprecipitation of Its Ethyl Xanthate Complex onto Naphthalene, *Talanta*, 63 (2004) 541-546.
- [3] C. Das, P. Patel, S. De, S. Dasgupta, Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis, *Separation and Purification Technology*, 50 (2006) 291-299.

حذف کاهش می‌یابد به نحوی که در pH=۳ با افزایش غلظت از ۱۰ به ۴۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف ۳۳٪ درصد کاهش یافته و از ۷۷٪ در غلظت ۱۰ mg/L به ۴۴٪ در غلظت ۴۰ mg/L رسیده است.

- با بررسی اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه Cr(VI) و مدت زمان فرآیند، بهترین عملکرد حذف در pH=۳، غلظت اولیه ۱۰ mg/L از Cr(VI) و زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه به دست آمد.

- نتایج آزمایش‌های استفاده مجدد حاکی از راندمان بالای ۹۰٪ نانوکامپوزیت MEC-CeZnO در پایان ۵ سیکل داشت.

- فرآیند احیاء Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی MEC-CeZnO از مدل سینتیکی مدل سینتیکی درجه دوم پیروی کرد.

- استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی MEC-CeZnO به عنوان جاذبی بی‌خطر و با بازده بالا در حذف آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر بیولوژیکی فاضلاب‌های صنعتی مفید خواهد بود.

۵- تشکر و قردرانی

کلیه‌ی آزمایش‌های مربوط به این تحقیق در آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه خوارزمی انجام گرفت. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از معاونت

- of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules* 1459-1468 (2017) 104 .,
- [14] R. Nithya, T. Gomathi, S. P.N, J. Venkatesan, A. Sukumaran, S.J. Kim, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly(butyl acrylate)/silica gel nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 87 (2016) 545-554.
- [15] E. Repo, J.K. Warchol, T.A. Kurniawan, M.E.T. Sillanpää, Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA-and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal*, 161(1) (2010) 73-82.
- [16] X. Chen, W. Zhang, X. Luo, F. Zhao, Y. Li, R. li, Z. Li, Efficient removal and environmentally benign detoxification of Cr(VI) in aqueous solutions by Zr(IV) cross-linking chitosan magnetic microspheres, *Chemosphere*, 185, (2017) 991-1000.
- [17] M.H. Dehghani, B. Heibati, A. Asadi, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Reduction of noxious Cr(VI) ion to Cr(III) ion in aqueous solutions using H₂O₂ and UV/H₂O systems, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33 (2016) 197-200.
- [18] A.T. Le, S.-Y. Pung, S. Sreekantan, A. Matsuda, D.P. Huynh, Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles, *Heliyon*, 5(4) (2019) e01440.
- [19] F. Zhao, E. Repo, M. Sillanpää, Y. Meng, D. Yin, W. Tang, Green Synthesis of Magnetic EDTA- and/or DTPA-Cross-Linked Chitosan Adsorbents for Highly Efficient Removal of Metals, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(4), (2015) 1271-1281.
- [20] M. Haghghi, F. Rahmani, R. Dehghani, A. Mazaheri Tehrani, M. Miranzadeh, Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution over ZnO/ HZSM-5 nanocomposite: Optimization of ZnO loading and process conditions, *Desalination and water treatment*, 58 (2017) 168-180.
- [21] M. Naimi-Joubani, M. Shirzad-Siboni, J.-K. Yang, [4] N. Kongsricharoern, C. Polprasert, Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process, *Water Science and Technology*, 34(9) (1996) 109-116.
- [5] B. Alizadeh, M. Delnavaz, A. Shakeri, Removal of Cd(II) and phenol using novel cross-linked magnetic EDTA/chitosan/TiO₂ nanocomposite, *Carbohydrate Polymers*, 181 (2018) 675-683.
- [6] E.S. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab, Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion, *Carbohydrate Polymers*, 86(3) (2011) 1306-1312.
- [7] J. Liu, C. Wang, J. Shi, H. Liu, Y. Tong, Aqueous Cr(VI) reduction by electrodeposited zero-valent iron at neutral pH: Acceleration by organic matters, *Journal of Hazardous Materials*, 163(1) (2009) 370-375.
- [8] R. Güell, E. Anticó, V. Salvadó, C. Fontàs, Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels, *Separation and Purification Technology*, 62(2) (2008) 389-393.
- [9] T. Sardohan, E. Kir, A. Gulec, Y. Cengelglu, Removal of Cr(III) and Cr(VI) through the plasma modified and unmodified ion-exchange membranes, *Separation and Purification Technology*, 74(1) (2010) 14-20.
- [10] L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, H. Qiu, Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn²⁺ from aqueous solutions, *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 88 (2011) 574-581.
- [11] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers*, 83(4) (2011) 1446-1456.
- [12] M. Sheydaei, M. Fattahi, L. Ghalamchi, V. Vatanpour, Systematic comparison of sono-synthesized Ce-, La- and Ho-doped ZnO nanoparticles and using the optimum catalyst in a visible light assisted continuous sono-photocatalytic membrane reactor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 56 (2019) 361-371.
- [13] S. Gokila, T. Gomathi, S. P.N, A. Sukumaran, Removal

- the presence of visible irradiation, *Particulate Science and Technology*, 37 (2018) 1-13.
- [24] M. Rezaei, S. Salem, Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: Degradation and kinetics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 167 (2016) 41-49.
- [25] R. Mu, Z. Xu, L. Li, Y. Shao, H. Wan, S. Zheng, On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction, *Journal of Hazardous Materials*, 176(1) (2010) 495-502
- M. Gholami, M. Farzadkia, Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO₂ composite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 317-323.
- [22] U. Alam, A. Khan, D. Bahnemann, M. Muneer, Synthesis of Co doped ZnWO₄ for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr(VI) under UV-light irradiation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4) (2018) 4885-4898.
- [23] A. Mohagheghian, K. Ayagh, K. Godini, M. Shirzad-Siboni, Enhanced photocatalytic activity of Fe₃O₄-WO₃-APTES for azo dye removal from aqueous solutions in

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. Sheikh Hosseini, M. Delnavaz, A. Shakeri, Treatment of synthetic wastewater containing Cr(VI) using novel magnetic nanocomposite of Chitosan/EDTA/CeZnO under UV irradiation, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 53(9) (2021) 3679-3692.

DOI: 10.22060/ceej.2020.18062.6753



