

Green Synthesis of ZnO Nanoparticles and Coating them on the Activated Carbon to Investigate Removal Efficiency of Hexavalent Chromium

Fazlzadeh M¹, Tagizadeh A.A², Entezari A³, Khosravi R*⁴

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2. MSc student of Environmental Health Engineering, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

3. BSc of Environmental Health, member of research center of social agents effecting on health, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

4. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +985632381224, Fax: 05632381132, E-mail: khosravi.r89@gmail.com

Received: Nov 15, 2016 Accepted: Jan 31, 2017

ABSTRACT

Background & objectives: Researchers has paid great attention to use of nanoparticles for removal of environmental pollutants, nowadays. Various methods have been used for synthesis of nanoparticles; however, green synthesis of nanoparticles from plants extracts is a new, low cost and environmentally friendly method. The aims of this study were to synthesize ZnO nanoparticles from powered Peganumharmala seeds and investigate the effect of loading ZnO nanoparticles onto powered activated carbon made from Peganumharmala seeds on removal of hexavalent chromium from aqueous environments.

Methods: The experimental study was performed in Batch system. Peganumharmala seeds extracts were used to synthesis ZnO nanoparticles and they were coated onto powered activated carbon produced from Peganumharmala seeds. Hexavalent chromium was measured at wavelength of 540 nm using a UV-vis spectrophotometer.

Results: The result shows that loading ZnO nanoparticles at mass ratio of 1% on activated carbon can significantly increase their adsorption capacity for hexavalent chromium. The optimum pH was obtained about 2. Adsorption efficiency was increased by increasing adsorbent dosage and contact time. However, removal efficiency was decreased by increasing Cr (VI) concentration. Adsorption process tended to fit pseudo-second order kinetic with very high R² value.

Conclusion: The research results showed that nanoparticles synthesized by green synthesis method can significantly increase activated carbon adsorption capacity.

Keywords: Green Synthesis; Activated Carbon; Hexavalent Chromium; Treatment.

سنتز سبز نانوذرات اکسید روی و بارگذاری آن بر روی کربن فعال تولیدی به منظور بررسی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی

مهدی فضل زاده^۱؛ علی اکبر تقی زاده^۲؛ اطهر انتظاری^۳؛ رسول خسروی^{۴*}

۱. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران ۲. کارشناس بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران ۳. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران ۴. مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۵۶۳۳۳۸۱۲۲۴ فکس: ۰۵۶۳۳۳۸۱۱۳۲ ایمیل: khosravi.r89@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: امروزه استفاده از نانوذرات در حذف آلاینده‌های محیطی توسط محققین مورد توجه خاصی قرار گرفته است. روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته که روش سنتز سبز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان، یک روش جدید، ارزان قیمت و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد. هدف از این تحقیق سنتز نانوذرات اکسید روی از دانه پودر شده اسپند و سپس بررسی اثر بارگذاری آن بر روی کربن فعال پودری حاصل از دانه اسپند در حذف کروم شش ظرفیتی از داخل محیط مایبی بوده است.

روش کار: این تحقیق بصورت ناپیوسته در آزمایشگاه انجام شده است. جهت سنتز نانوذرات اکسید روی از عصاره دانه اسپند استفاده شده و سپس بر روی کربن فعال پودری حاصل از دانه اسپند بارگذاری شده است. اندازه‌گیری کروم شش ظرفیتی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل UV/VS T80⁺ Spectrometer در طول موج ۵۴۰ نانومتر انجام شده است.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که بارگذاری نانوذرات اکسید روی با نسبت ۱٪ جرمی بر روی کربن فعال می‌تواند ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی را به طور چشمگیری افزایش دهد. pH بهینه ۲ به دست آمد و با افزایش دوز جاذب و افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش یافته و با افزایش غلظت، راندمان کاهش می‌یابد. فرایند جذب با R² بسیار بالا از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: با توجه به یافته‌های تحقیق مشخص شد که نانوذرات تولیدی به روش سنتز سبز می‌تواند ظرفیت جذب کروم فعال را به مقدار بسیار مناسبی افزایش دهد.

واژه‌های کلیدی: سنتز سبز، کربن فعال، کروم، تصفیه

دریافت: ۹۵/۸/۲۵ پذیرش: ۹۵/۱۱/۱۲

مقدمه

کروم یکی از فلزات سمی است که عمدتاً در دو حالت کروم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی در محیط‌های آبی مشاهده می‌شود (۱). کروم سه ظرفیتی نسبتاً پایدار بوده و حلالیت کمی در آب و خاک دارد و معمولاً به عنوان ماده ای بی خطر در نظر گرفته می‌شود (۲). از نظر بیولوژیکی به منظور حفظ قند خون، چربی و

سوخت و ساز پروتئین موثر می‌باشد (۳). در حالی که کروم شش ظرفیتی به شکل یون‌های کرومات به شدت سمی و سرطان زا می‌باشد و موجب بسیاری از مشکلات سلامتی، مثل گرفتگی ریوی، استفراغ و آسیب کبد می‌شود (۳، ۱). همچنین تماس پوستی با کروم، سبب آلرژی، آماس پوست، پوست مردگی و از بین بردن پوست می‌گردد (۴). به طور کلی غلظت کروم

فعال و... انجام می‌گیرد که در این میان استفاده از نانوذره بر روی کربن فعال یکی از تکنولوژی‌هایی است که می‌تواند از نظر اقتصادی و زیست محیطی دارای مزایایی باشد (۱۳،۱۲). روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای تولید نانوذرات آهن به کار برده شده است (۱۴) از جمله این روش‌ها می‌توان به $\text{Sodium Borohydride (NaBH}_4\text{)}$ اتیلن گلیکول، سنتز کربوترمال، و استفاده از اسید سیتریک و کیتوزان اشاره کرد (۱۵). تجمع این نانوذرات در یک ساختار زنجیر مانند بر اساس اثر نیروی‌های واندروالس و الکترواستاتیک، یکی از خصوصیات مشهور آنها می‌باشد که این امر سبب کاهش نسبت سطح به حجم آنها می‌شود. برای افزایش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین نانوذرات می‌توان از سورفاکتانت‌های آلی یا عوامل پوششی استفاده نمود (۱۵،۱۴). به عنوان یک روش جایگزین سنتز نانوذرات و دوست دار محیط زیست که پایداری نانوذرات در مقابل تجمع شدن را افزایش می‌دهد، سنتز سبز نانوذرات توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است (۱۵،۱۶) که در این روش از گیاهان و مواد گیاهی مختلفی می‌توان به عنوان جایگزینی برای روش‌های شیمیایی و فیزیکی سنتز نانوذرات استفاده کرد (۱۶). اخیراً نانوذرات آهن با استفاده از عصاره گیاهان مختلفی از قبیل عصاره چای سبز، چای اولنگ و چای سیاه (۱۷) عصاره تفاله انگور، چای سیاه، برگ تاک (۱۸) عصاره چای سبز و برگ اکالیپتوس (۱۹) تولید شده است.

در این تحقیق با استفاده از عصاره دانه اسپند که یک گیاه خودرو در استان خراسان جنوبی می‌باشد به عنوان عامل احیاکننده و تثبیت کننده در سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شده است و سپس نانوذرات با استفاده از روش غوطه وری، بر روی کربن فعال پودری بدست آمده از فرآیند فیزیکوشیمیایی حاصل از دانه اسپند، بارگذاری شده‌اند.

(VI) در داخل آب به عنوان یک شاخص مهم تعیین آلودگی منابع آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵). حد مجاز کروم برای آب‌های سطحی 0.1 mg/g و 0.05 mg/l در آب آشامیدنی می‌باشد. کروم می‌تواند توسط فرایندهای مختلفی از جمله: صنعت آبکاری، دباغی، تولید رنگ و کاغذ و پالایش نفت، چوب (۷،۶)، آهن و فولاد (۸) وارد محیط زیست شود. در نتیجه لازم است در جهت حفظ سلامت مردم کروم (VI) را قبل از ورود به محیط زیست از پساب‌های صنعتی حذف نمود (۲). روش‌های مختلفی جهت حذف کروم از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله آنها می‌توان فیلتراسیون غشایی، ترسیب الکتروشیمیایی، تبادل یونی، جذب، احیاء کروم (VI) به کروم (III)، اسمز معکوس، تبخیر، تشکیل کمپلکس، استخراج با حلال، تبخیر و الکترولیز را نام برد. بیشتر این روش‌ها دارای مشکلاتی از قبیل کارایی ضعیف، میزان مصرف انرژی بالا، نیاز به مواد شیمیایی خاص و مشکلات مربوط به دفع لجن را دارند (۹). یکی از روش‌های پرکاربرد جهت حذف و جداسازی کروم، روش جذب سطحی می‌باشد، که دارای مزایای راندمان بالا، کاهش هزینه‌های عملیاتی، احیاء آسان جاذب و به حداقل رساندن پساب تولیدی بیولوژیکی یا شیمیایی، می‌باشد (۱۰). در واقع جذب، یک فرآیند انتقال جرم است، که یک ماده از فاز مایع به سطح یک جامد منتقل می‌شود و با فعل و انفعالات شیمیایی و فیزیکی محدود می‌گردد (۱۱).

امروزه استفاده از نانوتکنولوژی‌ها رو به افزایش است. مزایای منحصر به فرد استفاده از نانومواد در شیمی در مقایسه با تکنولوژی‌های معمول، افزایش نسبت سطح به حجم، کاهش اندازه ذره جاذب از حجم زیاد به ابعاد نانو می‌باشد. که این امر منجر به جذب مقادیر بیشتری از این ماده می‌گردد (۱۲). اما از آنجاییکه سنتز نانوذرات گران و هزینه بر و جداسازی آنها از محیط‌های آبی مشکل است استفاده از نانوذره بر روی موادی مثل اکسیدها، پلیمرها، الیاف، کربن

روش کار

الف) تولید کربن فعال پودری (AC)

در فصل خشک شدن اسپند، دانه‌های اسپند به همراه غلافشان از مناطق اطراف شهرستان بیرجند جمع‌آوری شده و پس از کوبیدن آرام، با استفاده از الک، جداسازی و تمیزسازی دانه‌های اسپند انجام شد. پس از آن دانه‌های تمیز شده به مدت ۳ روز در زیر آفتاب نگهداری شد تا کاملاً رطوبت آن گرفته شود. سپس دانه‌های گرانولی با استفاده از آسیاب به خوبی پودر گردید. پودرهای با مش ۶۰ جداسازی شده و سپس به اسید فسفریک ۵۰٪ کاملاً آغشته شد و به مدت ۸ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. پس از آن به داخل راکتور استیل درب دار استوانه ای شکل انتقال داده شد. راکتور استیل به داخل کوره با مدل HL40P Controller قابل برنامه ریزی منتقل شد و دمای کوره با سرعت ۵ درجه بر دقیقه به ۵۰۰ درجه سانتیگراد رسانده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند. پس از سرد شدن کوره، راکتور برداشته شد و به منظور فعال‌سازی، کربن پودری حاصل به منظور فعال‌سازی در اسید کلریدریک ۳ نرمال در داخل یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری غوطه ور شده و به داخل اولتراسونیک مدل Elmasonic E 30H با فرکانس 37 KH انتقال داده شد و به مدت یک ساعت قرار باقی ماند. سپس کربن فعال حاصله با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر شستشو داده شده تا pH آن به حدود ۶ برسد، سپس کربن فعال پودری به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه قرار داده شده تا کاملاً خشک گردد. کربن حاصل در ظرفی به دور از رطوبت برای استفاده‌های بعدی ذخیره شد.

ب) تولید نانو ذرات روی

برای سنتز نانو ذرات به روش سبز، از عصاره پودر خام دانه اسپند استفاده شد. در این تحقیق مقدار ۶ گرم پودر را به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به داخل یک ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری اضافه کرده و سپس بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سرعت همزن بر

روی ۳۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد تا عمل اختلاط صورت گیرد و دمای محلول بر روی ۸۰ درجه سانتیگراد کنترل شد. پس از یک ساعت فرایند عصاره‌گیری، محلول از روی همزن مغناطیسی برداشته شد و پس از سرد شدن توسط پمپ خلا فیلتر شد. عصاره ساخته شده با نیترات روی ۰/۱ مولار به نسبت ۴ به ۱ مخلوط شد و سپس محلول به داخل اولتراسونیک انتقال داده شده و به مدت یک ساعت در آن قرار گرفت. سنتز نانو ذره با تشکیل یک لخته سفید رنگ قابل تشخیص می‌باشد. بعد از اتمام زمان اولتراسونیک آن را در داخل استوانه مدرج ریخته و سه دفعه با اتانول شستشومی دهیم و سپس با آب مقطر دو بار تقطیر آبکشی می‌نماییم و محلول باقی مانده را به داخل آون با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد انتقال داده تا کاملاً خشک می‌گردد. نانوذرات تولیدی را پودر کرده و برای استفاده در مراحل بعدی ذخیره می‌کنیم.

ج) بارگذاری نانوذرات اکسید روی بر روی کربن فعال پودری (ZnO/AC)

پس از تولید کربن فعال و سنتز نانوذرات اکسید روی، مقدار ۰/۰۵ گرم از نانو ذرات روی را در ۲۰۰ سی سی آب مقطر ریخته و به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار شد تا محلول کاملاً یکنواخت شود. سپس مقدار ۵ گرم از کربن فعال را داخل محلول ریخته و به مدت ۱۰ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد تا عمل بارگذاری نانوذرات اکسیدروی بر روی کربن فعال صورت گیرد. پس از آن کربن فعال حاصل با کاغذ صافی جدا گردیده و چند مرتبه با آب مقطر دو بار تقطیر شستشو داده شد و سپس به داخل آون با دمای ۹۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت قرار انتقال داده شد تا کاملاً خشک گردد.

د) آزمایش جذب

این تحقیق تجربی بوده و به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰CC بر روی شیکر انجام شد.

است. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

روش‌های آنالیز

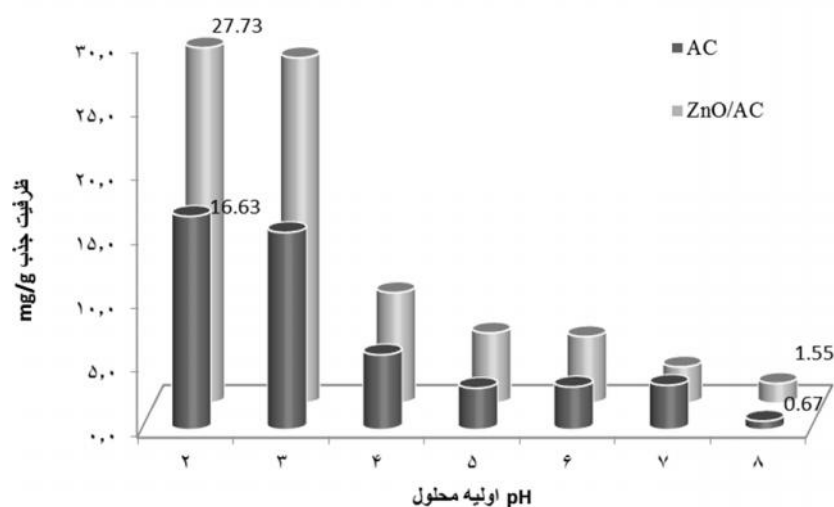
در این آزمایش برای سنجش مقدار کروم شش ظرفیتی از روش رنگ سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر T80+ UV/VIS Spectrometer در طول موج ۵۴۰ نانومتر بر اساس روش‌های ارایه شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب (۲۰) استفاده شد. تمام مواد مورد استفاده در این آزمایش محصول شرکت مرک بود و تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم افزار Excel انجام شد.

یافته‌ها

با توجه به شکل ۱ مشخص می‌شود که بهترین pH برای هر دو جاذب ۲ به دست آمده و با افزایش ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. به طوری که ظرفیت جذب AC در pH=2 برابر ۱۶/۳ mg/g بوده و با افزایش pH به ۸، ظرفیت جذب به ۰/۶۷ mg/g کاهش یافته است. ظرفیت جذب برای ZnO/AC نیز در pH=۲ برابر ۲۷/۷۳ mg/g بوده که در pH=۸ به ۱/۵۵ mg/g کاهش یافته است. همچنین نتایج نشان داد که در شرایط مشابه، ظرفیت جذب ZnO/AC در pH=۲ از ۱۱/۱ mg/g بیشتر است.

برای تهیه غلظت‌های مختلف کروم از محلول استوک ۱۰۰۰ mg/l استفاده شد. جهت ساخت محلول استوک از دی کرومات پتاسیم استفاده گردید.

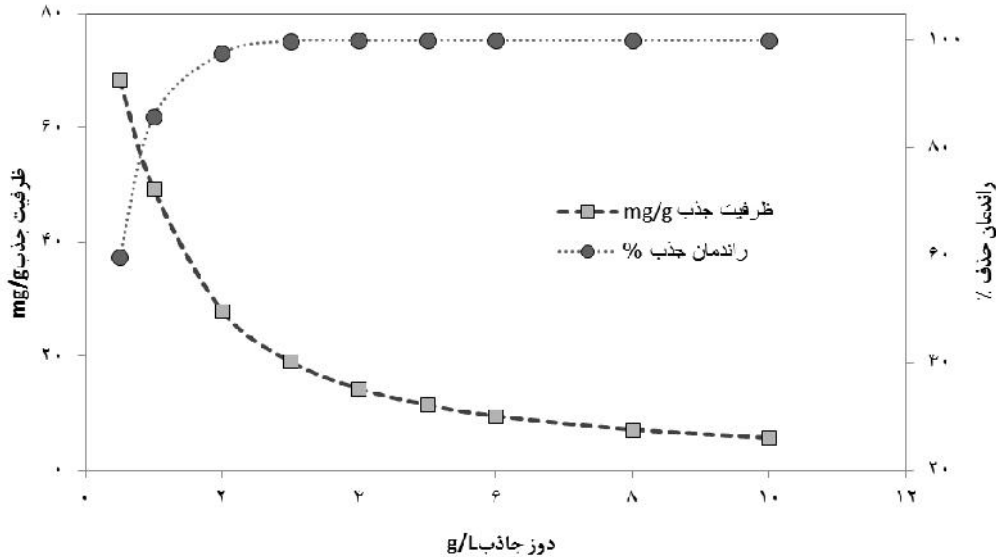
برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار ۵۰ cc نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن ریخته شد. در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک نرمال، pH محلول تنظیم شد. سپس دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و بی درنگ بر روی شیکر گذاشته و سرعت هم زدن تنظیم شد. پس از زمان تماس مورد نظر، نمونه از روی شیکر برداشته و از کاغذ صافی واتمن ۵/۴۵ میکرون عبور داده شد. نمونه صاف شده جهت سنجش مقدار کروم شش ظرفیتی باقی مانده، مورد استفاده قرار گرفت. مهمترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، pH اولیه محلول با دامنه ۲-۸ (۲ و ۳-۴-۵-۶-۷-۸) و دوز جاذب ۱-۱۰ gr/L (۱-۳-۴-۵-۶-۷-۸-۹ و ۱۰ gr/L) و زمان واکنش ۵-۸۰ دقیقه (دقیقه ۸۰ و ۶۰-۴۰-۲۵-۱۰-۵) و غلظت اولیه کروم ۱۰۰ mg/L (۱۰۰-۲۵-۵۰-۷۵) و سرعت هم زدن ۳۰۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰ rpm و ۳۰۰ و ۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰ و دما ۵۰-۱۰ (۵۰-۳۰-۲۰-۱۰) بوده



شکل ۱. اثر pH اولیه محلول (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ mg/l، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز ۲ g/l)

با توجه به شکل ۲ با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب به طور چشمگیری کاهش پیدا می کند به طوریکه برای دوز جاذب ۰/۵mg/l ظرفیت جذب برای ZnO/AC برابر ۶۸/۳۸mg/g می باشد و با افزایش مقدار جاذب به ۱۰g/l ظرفیت جذب به ۵/۷۳mg/g کاهش می یابد. با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ g/l به ۲ به کارایی حذف از ۶۵/۵۹٪ به ۵۹/۹۷٪ افزایش یافته است. در مقادیر بالای جاذب، حالتی پایا از جاذب ایجاد می شود لذا تفاوت چندانی در بازده حذف در مقادیر بالاتر از ۲g/l وجود ندارد.

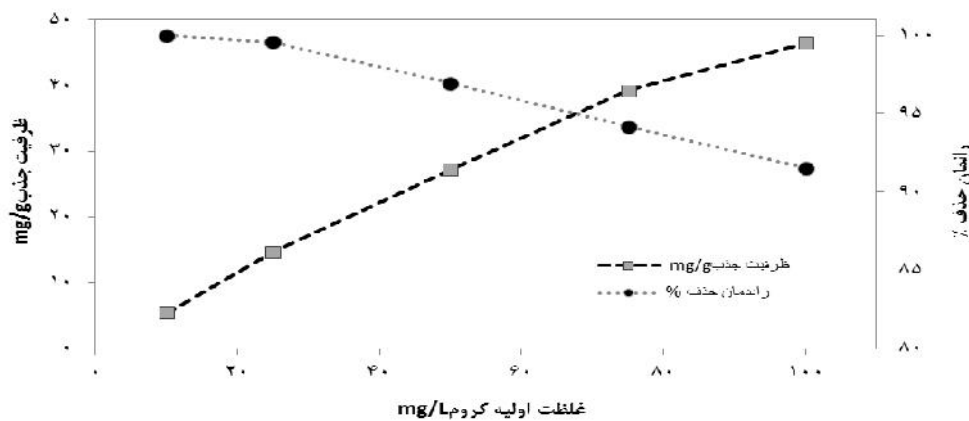
با توجه به شکل ۲ با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب به طور چشمگیری کاهش پیدا می کند به طوریکه برای دوز جاذب ۰/۵mg/l ظرفیت جذب برای ZnO/AC برابر ۶۸/۳۸mg/g می باشد و با افزایش مقدار جاذب به ۱۰g/l ظرفیت جذب به ۵/۷۳mg/g کاهش می یابد. با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ g/l به ۲ به کارایی حذف از ۶۵/۵۹٪ به ۵۹/۹۷٪ افزایش یافته است. در مقادیر بالای جاذب، حالتی پایا از جاذب ایجاد می شود لذا تفاوت چندانی در بازده حذف در مقادیر بالاتر از ۲g/l وجود ندارد.



شکل ۲. اثر دوز جاذب (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش ظرفیتی ۰/۵mg/l، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، pH=۲)

می یابد، به طوریکه ظرفیت جذب در غلظت اولیه ۱۰mg/l کروم، برابر با ۵/۴mg/g به دست آمده که با افزایش غلظت به ۱۰۰mg/l، ظرفیت جذب به ۴۶/۳۹mg/g افزایش یافته است.

ظرفیت جذب ZnO/AC در غلظت اولیه کروم در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ mg/l بررسی شد. نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه کروم، میزان جذب کاهش، اما ظرفیت جذب افزایش



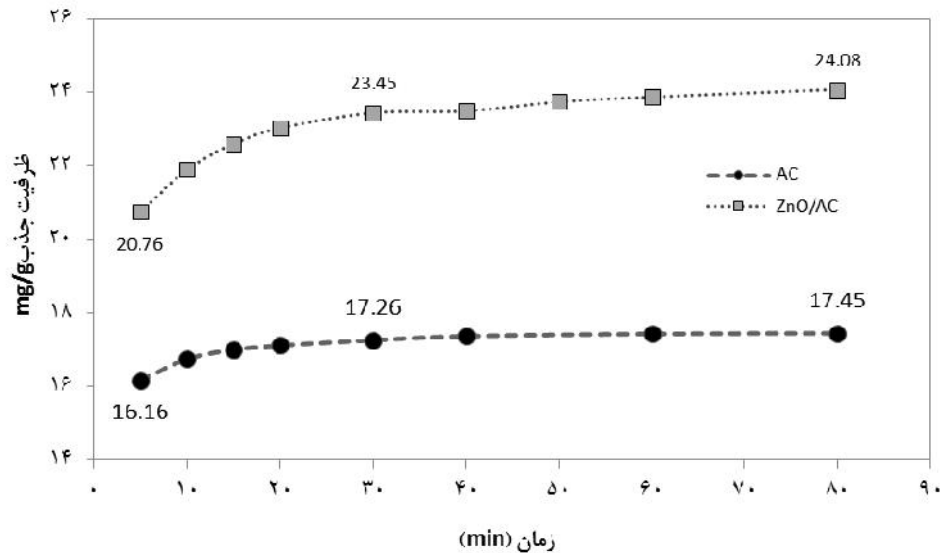
شکل ۳. اثر غلظت اولیه کروم (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه، pH=۲، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز ۲g/l)

شده است. با توجه به شکل با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب کروم برای کربن فعال ۱۶/۱۶ و برای

اثر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب کروم توسط ZnO/AC و AC به تنهایی در شکل ۴ نشان داده

ظرفیت جذب کروم با ZnO/AC بسیار بیشتر از ظرفیت جذب کروم با کربن فعال می باشد به طوری که ظرفیت جذب کروم با بارگذاری نانوذرات بر روی کربن فعال به طور متوسط حدود $6/41 \text{ mg/g}$ در زمان های ۸۰ و ۳۰ دقیقه افزایش یافته است.

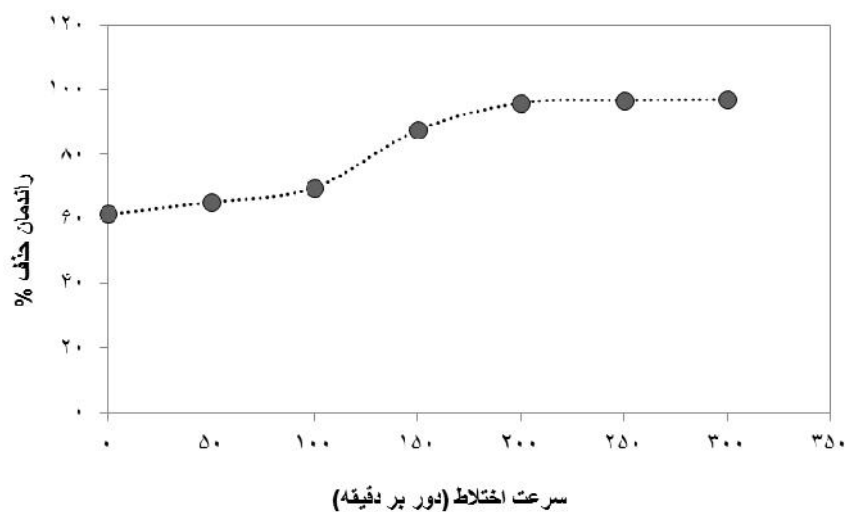
ZnO/AC $27/76$ می باشد، که با افزایش زمان تماس به ۳۰ دقیقه ظرفیت جذب کروم برای این جاذب ها به ترتیب $17/26$ و $13/45$ رسیده است، و در زمان تماس ۸۰ دقیقه ظرفیت جذب به ترتیب $17/45$ و $24/08$ رسیده است. همچنین نتایج نشان می دهد که



شکل ۴. اثر زمان تماس (شرایط آزمایش: $\text{pH}=2$ ، غلظت کروم شش ظرفیتی 50 mg/l ، سرعت 200 دور بر دقیقه، دوز 2 g/l)

راندمان حذف در سرعت اختلاط 200 rpm به $96/8$ درصد رسیده و بعد از آن با افزایش سرعت اختلاط، بر روی درصد حذف تاثیر چندانی نداشت. در نتیجه بهترین سرعت اختلاط 200 دور بر دقیقه به دست آمد.

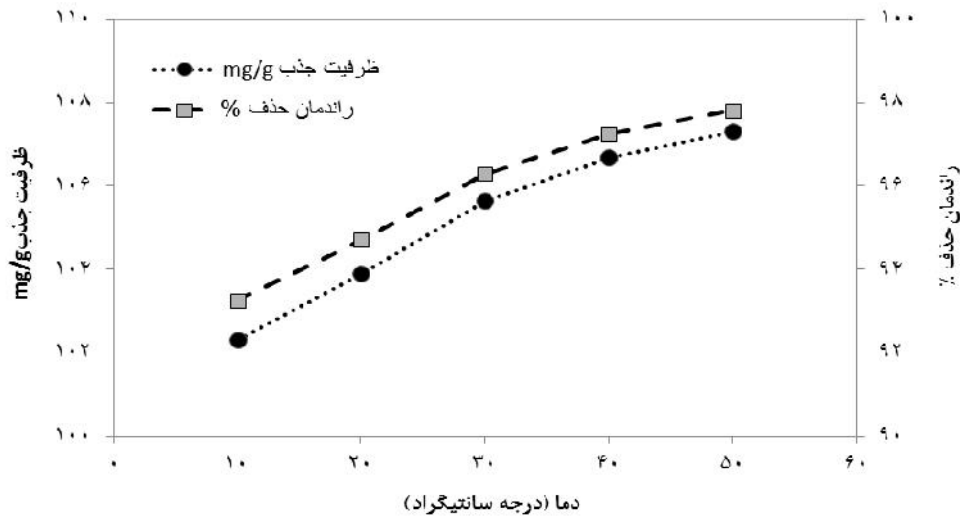
اثر سرعت اختلاط بر روی راندمان حذف کروم توسط ZnO/AC در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش سرعت اختلاط، مقدار راندمان حذف افزایش یافته است. حذف کروم بدون انجام عمل اختلاط، مقدار $61/51$ درصد بوده و برای سرعت 300 rpm مقدار $97/01$ درصد بدست آمد.



شکل ۵. اثر سرعت اختلاط (شرایط آزمایش: $\text{pH}=2$ ، غلظت کروم شش ظرفیتی 50 mg/l ، زمان 30 دقیقه، دوز 2 g/l)

به طوری که با افزایش دما از ۱۰ به ۵۰ درجه سانتیگراد، ظرفیت جذب از ۱۰۲ mg/g به ۱۳۱ رسیده و راندمان حذف از ۹۳ به ۹۷ درصد افزایش یافت.

اثر دما بر ظرفیت جذب و راندمان حذف کروم با جاذب ZnO/AC در دماهای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش دما مقدار ظرفیت جذب و راندمان حذف افزایش یافت



شکل ۶. اثر دمای محیط (شرایط آزمایش: pH=۲، غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ mg/l، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز ۲ g/l، زمان ۳۰ دقیقه)

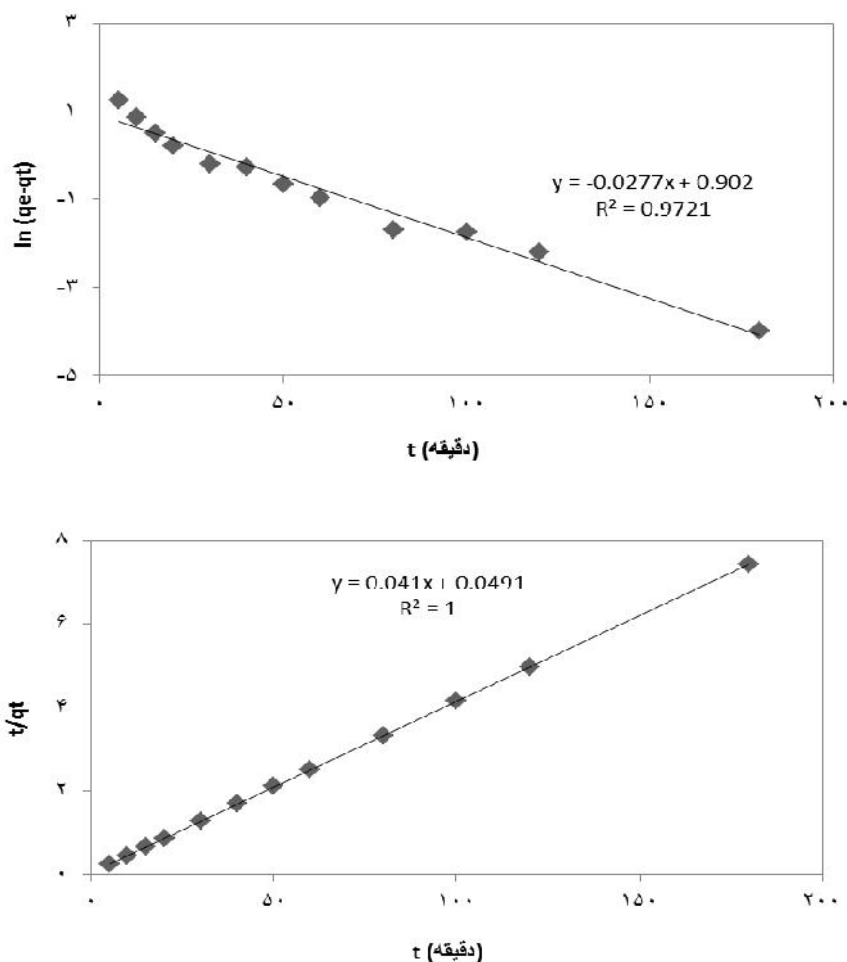
که در آن q_e و q_t میزان کروم جذب شده (mg/g) به ترتیب در زمان تعادل و زمان t می‌باشند. K_1 ثابت سرعت واکنش در سینتیک درجه اول کاذب و K_2 ثابت سرعت واکنش در سینتیک درجه دوم کاذب می‌باشد (۸).

بر اساس نتایج حاصل از آزمایش سینتیک جذب که در شکل ۷ الف و ب نشان داده شده است، ضرایب همبستگی در سینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب به ترتیب برابر ۰/۹۷ و ۱ می‌باشد در نتیجه مشخص می‌شود که سینتیک جذب کروم توسط کربن فعال بارگذاری شده با نانوذره اکسید روی، از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.

جهت تعیین زمان تعادل واکنش جذب و بررسی سینتیک واکنش‌ها، راندمان حذف و ظرفیت جذب ZnO/AC زمان تماس ۲ تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب میزان انتقال ذرات ماده جذب شونده در واحد زمان را بررسی و سرعت واکنش را تعیین می‌کنند. در این تحقیق مدل‌های سینتیکی درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب مورد بررسی قرار گرفتند. رابطه خطی این دو مدل به ترتیب به صورت معادله ۱ و ۲ می‌باشد:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

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



شکل ۷. الف) سینتیک درجه اول کاذب، ب) سینتیک درجه دوم کاذب

بحث و نتیجه گیری

میزان جذب کروم شش ظرفیتی شدیداً وابسته به pH محلول می باشد. نتایج نشان می دهد که بالاترین درصد حذف کروم شش ظرفیتی برای جاذبها در $pH=2$ بوده است (۵). می توان کاهش جذب با افزایش pH را اینگونه بیان کرد که در pHهای پایین فرم غالب کروم شش به صورت $Cr_2O_7^{2-}$ و $HCrO_4^-$ است و همچنین یونهای H^+ اطراف جاذب افزایش یافته است در نتیجه نزدیک شدن یونهای با بار منفی به سمت جاذب افزایش و میزان جذب بیشتر می گردد (۸). از سوی دیگر در pHهای بالا شارژ سطح جاذب منفی می شود و لذا تمایل به جذب آنیونهای مورد نظر کاهش می یابد. این پدیده را می توان اینگونه توجیح کرد که در pHهای بالا به علت

تغییر شکل $HCrO_4^-$ به CrO_4^{2-} و $Cr_2O_7^{2-}$ و همچنین جذب OH^- بر روی سطح جاذب، در رقابت با آنیونهای CrO_4^{2-} ، ظرفیت جذب کاهش می یابد (۲۱). در تحقیق مانجیت^۱ و همکاران نیز مشخص شد که با افزایش pH، کارایی جذب برای هر دو جاذب RHC و SDC کاهش می یابد و حداکثر جذب برای هر دو جاذب در $pH=2$ مشاهده شده است (۸). نتایج این تحقیق با نتایج وینود^۲ و همکاران نیز همخوانی دارد (۶).

همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف روندی کاهشی را نشان می دهد. با توجه به اینکه جاذب دارای محل های فعال

¹ Manjeet

² Vinod

پدیده می‌تواند به دلیل استفاده سریع محل‌های در دسترس روی سطح جاذب نیز نسبت داده شود (۲۵). زمان صرف شده برای دستیابی شرایط تعادل به منظور دانستن میزان کارایی و امکان سنجی استفاده از جاذب برای حذف آلاینده‌های مهم می‌باشد. این زمان مورد نیاز برای رسیدن به شرایط تعادل وابسته به ماهیت و مقدار جاذب می‌باشد (۲۷،۲۶).

مطالعاتی همچون استفاده از پودر درخت اکالیپتوس برای حذف کروم توسط سارین^۳ و همکاران؛ و حذف یون‌های کروم (VI) از محیط آبی با استفاده از پوسته گردو، فندق و بادام توسط ارول^۴ و همکاران (۲۵). افزایش ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس را تأیید می‌کنند. با مقایسه ظرفیت جذب دو جاذب می‌توان به وضوح استنباط کرد که با بارگذاری نانوذرات اکسید روی بر روی کربن فعال توانایی جذب کروم شش ظرفیتی به طور چشمگیری افزایش یافته است. این امر سبب می‌شود که علاوه بر داشتن خواص کربن فعال مانند تخلخل و سطح وسیعی از خلل و فرج و جذب بالا، وجود نانوذرات دارای نسبت سطح به حجم زیادتر از کربن فعال می‌تواند سبب افزایش راندمان حذف و در نتیجه آن افزایش ظرفیت جذب شوند که نتایج مطالعه اخیر هم این امر را نشان می‌دهد، به طوری که ظرفیت جذب کروم توسط کربن فعال در زمان تماس ۳۰ دقیقه با $17/2 \text{ mg/g}$ و برای کربن فعال بارگذاری شده با $23/45 \text{ mg/g}$ نانوذرات اکسید روی در همین زمان می‌باشد، یعنی ظرفیت جذب کروم توسط کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی $6/11 \text{ mg/g}$ بالاتر از میزان جذب کروم با کربن فعال در زمان تماس ۳۰ دقیقه می‌باشد. پس میزان جذب کروم توسط کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی به مراتب بالاتر از کربن فعال می‌باشد.

و در دسترس محدودی می‌باشد که در غلظت‌های بالا اشباع می‌گردد و در نتیجه با کاهش غلظت اولیه محلول، مقدار یون‌های کروم موجود در محلول کاهش می‌یابد و نسبت سطوح در دسترس به یون‌های کروم افزایش می‌یابد که نتیجه آن جذب بالاتر آلاینده با مقدار ثابت جاذب به دست خواهد آمد (۲۱). در مطالعه ای که هویی^۱ و همکاران بر روی جذب کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با زائدات کشاورزی نی برنج انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی راندمان حذف کاهش می‌یابد (۲۲).

با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد اما برخلاف آن ظرفیت جذب با افزایش میزان جاذب روندی معکوس دارد، این امر به این دلیل است که سطح جاذب بیشتری در جذب کروم شش ظرفیتی شرکت می‌کند. افزایش مقدار جاذب تا یک مقدار مشخص باعث افزایش کارایی حذف می‌گردد، اما پس از این مقدار راندمان ثابت بوده و تغییر چندانی مشاهده نمی‌شود (۶). در این تحقیق مقدار 2 g/l جاذب به عنوان بهینه انتخاب گردید که هم از لحاظ حذف بالای کروم شش ظرفیتی و هم از لحاظ اقتصادی ایده‌آل است. همچنین نتایج تحقیق گرانادوس^۲ و همکاران نشان داد با افزایش دز جاذب از $0/02$ به $0/08$ کارایی جذب افزایش می‌یابد اما افزایش مقدار جاذب به بیش از $0/08$ تاثیر چشمگیری بر روی روند جذب ندارد (۲۳).

شکل ۴ اثر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب کربن فعال و کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی را نشان می‌دهد، که با افزایش زمان تماس مقدار جذب کروم برای هر دو جاذب افزایش یافته است. افزایش زمان تماس سبب می‌شود تا کروم موجود در محلول فرصت بیشتری برای پیدا کردن محل آزاد جهت جذب پیدا کند (۲۴). همچنین این

³ Sarin

⁴ Erol

¹ Hui

² Granados

درون کانال‌های کربن را افزایش می‌دهد (۲۹)، که سبب افزایش راندمان حذف با افزایش دما می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش سینتیک مشخص شده که فرایند جذب با ضریب همبستگی بسیار بالا از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند، که این امر نشان‌دهنده جذب شیمیایی بین جاذب و جذب‌شونده می‌باشد (۳۰). مانجیت و همکاران، جذب کروم شش را در محلول‌های آبی، توسط کربن ضایعات کشاورزی انجام دادند، سینتیک جذب از معادلات درجه دوم کاذب تبعیت نمود (۸). با محاسبه K_2 مشخص شد که سرعت واکنش جذب کروم شش ظرفیتی بر روی کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی برابر با $34 \times 10^{-3} \text{ mg/g.min}$ می‌باشد.

نتایج این تحقیق نشان داد که pH بهینه برای کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی برابر با ۲ بوده و با افزایش زمان واکنش و مقدار جاذب راندمان حذف افزایش یافته و ظرفیت جذب روندی معکوس را نشان می‌دهد. با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش یافته که نشان می‌دهد واکنش گرماگیر بوده و فرایند جذب از واکنش درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند. نتایج به طور کلی نشان داد که بارگذاری نانوذرات اکسید روی با نسبت بسیار پایین ۱٪ بر روی کربن فعال می‌تواند کارایی حذف فرایند جذب کربن فعال تولیدی را به طور چشمگیری افزایش دهد. به طوری که ظرفیت جذب نهایی را حدود 7 mg/g افزایش داده است. در نتیجه نانوذرات تولیدی به روش سنتز سبز بارگذاری شده بر روی کربن فعال نقش بسیار مؤثری در افزایش ظرفیت جذب کربن فعال دارد.

تشکر و قدردانی

این طرح با حمایت مادی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گرفته است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌گردد.

با توجه به شکل ۵ راندمان حذف کروم با افزایش میزان سرعت اختلاط افزایش یافته است که دلیل آن، می‌تواند حرکت و جابجایی جاذب در محیط مائی باشد که سبب سرعت بخشیدن تماس کروم با محل‌های فعال روی جذب می‌شود (۲۴). با توجه به شکل ۵ افزایش میزان جذب تا سرعت 200 rpm بوده و از آن به بعد تغییر چندانی در افزایش میزان راندمان مشاهده نشده است که مطالعه حذف کروم با استفاده از کربن فعال اصلاح شده با آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات نقره توسط کاکاوندی و همکاران هم این پدیده را تایید می‌کند و علت آن را مقاومت لایه‌های مرزی بیان کرده است (۹).

افزایش میزان راندمان و ظرفیت جذب با افزایش دما را نشان می‌دهد. این افزایش در ظرفیت جذب می‌تواند ناشی از افزایش انرژی جنبشی جاذب در پی افزایش دما باشد، که باعث افزایش برخورد بین جاذب و رسوبات می‌شود که نتیجه آن افزایش جذب روی سطح جاذب می‌باشد و در دمای بالا به علت پارگی باندهای عاملی از سطح جاذب، محل‌های فعال جذب افزایش یافته در نتیجه میزان جذب نیز افزایش می‌دهد (۲۸). این افزایش جذب می‌تواند ناشی از افزایش میزان نفوذ درون خلل و فرج جاذب در دماهای بالا و ایجاد برهم کنش بین جاذب و ماده جذب شونده باشد (۲۶، ۲۱). از طرفی چون با افزایش دما میزان جذب افزایش یافته است و مقدار آنتالپی مثبت بدست آمده، واکنش گرماگیر است که مطالعه کارتیکیان^۱ و همکاران بر روی جذب کروم از محیط آبی توسط خاک اره کربن فعال هم این پدیده را تایید می‌کند (۲۱). پارامترهای ترمودینامیکی نشان می‌دهد که واکنش غیر خودبخودی است و مقدار انرژی آزاد گیبس مثبت بدست آمده است. مثبت‌شدن انرژی آزاد گیبس می‌تواند ناشی از پوشش هیدراتاسیون یون‌های کروم باشد که انتشار

¹ Karthikeyan

References

- 1- Jing JP, Jun J, Ren KX. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by Na₂SO₃/FeSO₄ combined with peanut straw biochar. *Chemosphere*. 2014;101:71-6.
- 2- Ahmad BA, Mangwandi C, Ala'a HAM, Gavin MW, Stephen JA, Mohammad NMA. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2012;179: 193-202.
- 3- Nethaji S, Sivasamy A, Mandal AB. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI). *Bioresource Technology*. 2013;137:94-100.
- 4- Bayat B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: II. The case of chromium (VI) and cadmium (II). *Journal of Hazardous Materials*. 2002;95(3):275-90.
- 5- Limei W, Libing L, Guocheng L, Faxiang Q, Yujuan H, Xiaoyu W. Micro-electrolysis of Cr (VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;254-255:277-83.
- 6- Vinod K G, Arshi R, Arunima N. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;342:135-41.
- 7- Zhongren Y, Samantha EB, Jinwen W, James E. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166:74-8.
- 8- Manjeet B, Diwan S, Garg VK. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171:83-92.
- 9- Babak K, Roshanak RK, Mahdi F, Amir Hossein M, Ali E, Ali A, et al. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2014;12:115.
- 10- Agnieszka GP, Marek M, Stanisław P, Dariusz S. Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 179: 140-150.
- 11- Mahmood-ul-Hassan M, Vishandas S, Ejaz R, Muhammad Y. Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes. *Environ Monit Assess*. 2015; 187(2):19.
- 12- Mehroang G, Maryam G, Syamak NK, Reza S, Ali D. Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19:1209-17.
- 13- Ghaedi M, Sadeghian B, AmiriPebdan A, Sahrae R, Daneshfar A, Duran C. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2012;187:13341.
- 14- Shahwan T, Abu Sirriah S, Nairat M, Boyacı E, Ero lu AE, Scott TB, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2011 8/1;172(1):258-66.
- 15- Prasad KS, Gandhi P, Selvaraj K. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As(III) and As(V) from aqueous solution. *Applied Surface Science*. 2014;317:1052-9.
- 16- Weng X, Huang L, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products*. 2013;51:342-7.
- 17- Huang L, Weng X, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;130:295-301.
- 18- Machado S, Stawiski W, Slonina P, Pinto AR, Grosso JP, Nouws HPA, et al. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Science of The Total Environment*. 2013;461-462:323-9.
- 19- Wang T, Lin J, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*. 2014;83:413-9.

- 20- APHA, WEF. standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. American Public Health Association. Washington, DC, USA. 2005.
- 21- Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2005; 124(1-3):192-9.
- 22- Hui G, Yunguo L, Guangming Z, Weihua X, Ting L, Wenbin X. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-Rice straw. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;150:446-52.
- 23- Granados-Correa F, Jiménez-Becerril J. Chromium (VI) adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials*. 84-162:1178;2009.
- 24- Barikbin B, Mousavi M, Shahriari T, Khodadadi M, Taghizadeh A, Khosravi R. survey of Cr (VI) removal by powered peganum harmala seeds from aqueous solutions. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2013;5(3):557-63.
- 25- Erol P, T uA. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;155:378-84
- 26- Agarwal GSA, Bhuptawat HK, Sanjeev C. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. *Bioresource Technology*. 2006;97:949-56.
- 27- Dakiky M, Khamis M, Manassra A, Mer'eb M. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*. 2002;6:533-40.
- 28- Emine M, Yasar N, Murat D. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials B138*. 2006:142-51.
- 29- Schneider RM, Cavalin CF, Barros MASD, Tavares CRG. Adsorption of chromium ions in activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2007;132. - :
- 30- Yuan P, Fan M, Yang D, He H, Liu D, Yuan A, et al. Montmorillonite -supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *J Hazardous Mat*. 2009;166:821-9.