دوماهنامه طبّ جنوب
پژوهشکده زیست-پزشکی خلیج فارس
دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر
سال هجدهم، شماره ۵، صفحه ۹۵۹ – ۹۴۴ (آذر و دی ۱۳۹۴)

ISMJ 2015;18(5): 944-959

حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات

علی‌اکبر بابایی [۱و۲]، زینب بابلی [۳*]، مهدی احمدی [۱و۲]، نعمت‌اله جعفرزاده [۱و۲]، غلامرضا گودرزی [۱و۲]، آذر مستوفی [۴]

[۱] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی شاپور اهواز، ایران
[۲] مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، ایران
[۳] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشکده علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بهبهان، ایران
[۴] گروه شیمی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی جندی شاپور اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۳/۴/۱۴- پذیرش مقاله: ۹۳/۶/۳۱)

چکیده

زمینه: آلودگی پیکره‌های آبی با فلزات سنگین یک مشکل زیست محیطی جدی است.کروم یک آلاینده‌ی بسیار مهم در خاک، فاضلاب‌های صنعتی و منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی است. هدف از این مطالعه، استفاده از نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات (SDS.Mag) برای حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی و بررسی تأثیر pH محلول، مقدار جاذب، ظرفیت جذب و مدل‌سازی سینتیک و ایزوترم جذب کروم بود.

مواد و روش‌ها: SDS.Mag توسط روش ترسیب هم زمان تولید و خصوصیات آن توسط XRD، SEM و FTIR بررسی شد. مطالعات XRD بیانگر تولید کریستال‌های Fe_3O_4 خالص بود و تصاویر SEM نشان دهنده‌ی ابعاد ۵۰ نانومتر برای SDS.Mag بود.

یافته‌ها: طبق نتایج این مطالعه بیشترین راندمان حذف کروم شش ظرفیتی ۹۹/۷ درصد بود که در شرایط تعادلی pH=۴، مقدار نانو ذره ۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه‌ی کروم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه حاصل گردید. نتایج نشان داد که سینتیک جذب از مدل سینتیک درجه دوم کاذب پیروی کرد و ایزوترم جذب به خوبی با مدل ایزوترم فروندلیچ همخوانی داشت.

نتیجه‌گیری: یافته‌های این مطالعه نشان‌دهنده کارایی مطلوب نانو ذرات SDS.Mag برای حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی می باشد.

واژگان کلیدی: نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات، کروم شش ظرفیتی، جذب سطحی، ایزوترم، سینتیک

* بهبهان، بلوار بشیرنذیر، دانشکده علوم پزشکی بهبهان

Email :baboliz87@gmail.com

مقدمه

حضور فلزات سنگین در منابع آب آشامیدنی یک موضوع مهم در رابطه با سلامتی انسان است. فلزات سنگین بسیار سمی هستند و در غلظت‌های کم می‌توانند در بدن موجودات زنده تجمع پیدا کنند و باعث اختلال و بیماری شوند. در بین آن‌ها کروم و آرسنیک شناخته شده‌تر بوده و برای جانداران و گیاهان مصرف کننده پساب‌های صنعتی تهدید جدی می‌باشد (۱). کروم از طریق تخلیه فاضلاب‌های صنایع دباغی، نساجی، آبکاری فلزات، پرداخت فلز، رنگرزی، تولید نیشکر، کارخانه‌های شیمیایی، تصفیه سنگ معدن و مواد نفتی، تولید رنگ و غیره. به منابع آب وارد می‌شود (۴-۲). کروم در طبیعت در حالت‌های اکسیداسیون Cr^{3+} و Cr^{6+} وجود دارد (۵). حضور عمده کروم در محلول‌های آبی به شکل آنیون‌های کرومات و دی کرومات می‌باشد (۲ و ۶).

در مطالعات مختلف اثرات سرطان‌زا، جهش‌زا و ناقص‌الخلقه‌زا بودن Cr(VI) برای موجودات زنده بیان شده است که از طریق استنشاق، آب و غذا وارد بدن انسان می‌شود (۷). حداکثر مجاز +Cr3 و +Cr6 در آب آشامیدنی به‌ترتیب ۵ و ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر است (۸).

در اثر تغییر در غلظت و pH محلول، فرم‌های مختلف کروم قابل مشاهده است. کروم در pH>7 به شکل CrO_4^{2-}، $Cr_2O_4^{2-}$، $HCrO_4^-$ وجود دارد و در pH خنثی اغلب به فرم های CrO_4^{2-}، $Cr_2O_7^{2-}$ و $HCrO_4^-$ قابل مشاهده است (۹ و ۱۰).

Cr(VI) دارای سمیت بالا و تحرک زیاد بوده و بسیار ناپایدار است و جذب آن روی سطوح معدنی خیلی ضعیف بوده و به شکل هیدروکسید یا اکسیدهای نامحلول موجود است (۱۱)، ولی Cr(III) یک میکرومغذی اساسی برای بسیاری از موجودات زنده است (۱۲) و نسبت به Cr(VI) سمیت و حلالیت کمتری دارد و حلالیت هیدروکسیدی آن کاهش می‌یابد (۶).

روش‌های مختلفی برای حذف Cr(VI) از فاضلاب‌ها وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌های گرمایی، بیولوژیکی و شیمیایی (۱۳) از قبیل جذب، تبادل یون، ترسیب شیمیایی، دفع الکتریکی، اسمز معکوس، استخراج محلول، جذب روی کربن فعال، کاهش فتوکاتالیستی، الکترودیالیز و اولترافیلتراسیون اشاره کرد (۱۶-۱۴).

این روش‌ها هزینه زیادی برای بهره‌برداری دارند و در حذف بسیاری از یون‌های فلزی سنگین کم بازده هستند. در حالی که فرایند جذب به عنوان روشی کارآمد برای حذف یون‌های فلزی به کار می‌رود (۴).

یکی از جاذب‌های مفید برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی، جاذب‌های با اندازه نانو (نانو ذرات) می‌باشد. که به دلیل دارا بودن سطح تماس بالا، خاصیت تجمع‌پذیری، خاصیت واکنش‌پذیری بالا و پتانسیل کاتالیتیکی، جاذب بسیار خوبی برای کاربرد در تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد. در سال‌های اخیر کاربرد نانو ذرات Fe_3O_4 (مگنتیت) در زمینه‌ی تصفیه زیستی و شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. چرا که نانو ذره مگنتیت نه تنها جاذبی قوی است بلکه احیاء کننده‌ی فعالی است. همچنین به آسانی توسط یک میدان مغناطیسی قوی از محیط جدا می‌شود که از نقطه نظر بازیافت و استفاده مجدد مفید می‌باشد (۶، ۱۷ و ۱۸).

نانو ذرات مگنتیت قادر به جذب و احیاء چند فلز سنگین مانند (Cu^{2+}, Ni^{6+}, Cr^{6+}, As) و همچنین تجزیه‌ی کاتالیستی آلاینده‌های آلی می‌باشد (۶، ۱۹ و ۲۰).

موضوع تمایل ذرات به کلوخه‌ای شدن (تجمع) در اغلب ساختارها یک چالش می‌باشد که نانو ذرات هم با آن مواجه‌اند. خواص فیزیکی و شیمیایی مگنتیت به‌طور قوی وابسته به اندازه نانو ذرات می‌باشد، بنابراین کنترل و توزیع اندازه بدون توجه به تجمع ذرات یک چالش می‌باشد. از آنجایی که تجمع، سطح مؤثر نانو ذرات و بنابراین فعالیت احیاء آن را کاهش می‌دهد، روش‌هایی از قبیل استفاده از ماتریس سورفاکتانت‌ها و ذرات ریز سیلیس، پلیمرها، زئولیت و مواد آلی برای رفع مسئله‌ی تجمع و مناسب کردن اندازه نانو ذره و همین طور افزایش کارایی آن توسعه داده شده است، که به عنوان پراکنده کننده یا تثبیت کننده برای کنترل تجمع نانو ذرات اکسید آهن به کار برده می‌شوند (۲ و ۶). طبق مطالعات مختلف موادی که به عنوان تثبیت کننده (اصلاح کننده سطحی) برای نانو ذرات مگنتیت به کار برده شده و باعث افزایش راندمان و ظرفیت جذب برای Cr(VI) شده است عبارتند از: کیتوزان که یک پلیمر طبیعی با ظرفیت جذب بالا برای یون‌های فلزی سنگین می‌باشد (۲ و ۵)، نانو ذرات تک ظرفیتی Fe (۱۲ و ۲۱) پوشش $CaCO_3$ روی مگنتیت ۱۱، تولید نانو ذرات مگنتیت با اندازه کنترل شده در حضور پلی‌الکترولیت‌ها (۱۷) و همین‌طور پوشش نشاسته روی نانو ذره Fe_3O_4 (۲۲) که از این ترکیبات برای حذف فلزات سنگین استفاده شده است. سورفکتانت‌ها قسمت عمده‌ای از ترکیبات شوینده‌ها هستند و سورفکتانت‌های آنیونی و کاتیونی با استفاده از نیروهای جذب الکترواستاتیک برای تثبیت امولسیون‌ها استفاده می‌شوند. SDS یک سورفکتانت قوی آنیونی است که در مطالعات بسیاری از سورفکتانت‌ها به عنوان تثبیت کننده نام برده شده است. هدف از انجام این مطالعه بررسی استفاده از جاذب نانو ذره مگنتیت اصلاح شده با SDS به منظور افزایش راندمان حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی می‌باشد. البته عدم شناخت کامل جاذب‌های نانویی و اثراتی که بر سلامتی انسان خواهد داشت و همچنین برآورد هزینه استفاده از این مواد از جمله مواردی است که باید طی مطالعات مختلف به بررسی آن پرداخت.

مواد و روش‌ها

سنتز نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده

برای تهیه نانو ذرات SDS.Mag از روش سای (Si) و همکاران (۲۰۰۴) استفاده شد (۱۷). به طور خلاصه در این روش ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی $FeCl_2.4H_2O$ (۵ گرم بر لیتر آهن) به صورت قطره قطره به ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۱ درصد حجمی/ وزنی SDS ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) اضافه و هم زمان تکان داده شده و سپس مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا سوسپانسیون همگن مگنتیت-SDS به دست آید. سپس pH محیط با اضافه کردن محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم به بیش از ۱۲ رسانیده شد. مخلوط واکنش متعاقباً به مدت یک ساعت هم زده شد، سپس ذرات مگنتیت رسوب شده که دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشند توسط میدان مغناطیسی ۱/۴ تسلا جداسازی شده و چندین بار با آب مقطر شستشو شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون ۵۰°C کاملاً خشک گردید و در پایان با آسیاب کاملاً پودر گردید و در ظرف درب‌دار نگهداری شد. در این مطالعه تمامی مواد شیمیایی از شرکت Merck آلمان تهیه و استفاده گردید.

تعیین ویژگی‌های نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده

تصاویر نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با SDS توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل XL30 ساخت شرکت Philips کشور هلند تهیه و خلوص

نانو ذرات تولیدی توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Xpert آمپراژ ۲۰۰ میلی‌آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلوولت ساخت شرکت Philips کشور هلند مشخص گردید. از دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FTIR) مدل (St-Jeam، Bomem 450 cm-1 (400-4000 Baptiste ساخت کشور آلمان جهت شناسایی گروه‌های عاملی مختلف موجود در سطح نانوذرات SDS.Mag استفاده شد.

آزمایش‌ها

تمام آزمایش‌ها در شرایط راکتور ناپیوسته (۵۰ میلی‌لیتر از محلول مورد آزمایش در ظرف ۱۵۰ میلی‌لیتر) انجام شد، برای تهیه نمونه سنتتیک کروم شش ظرفیتی، محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از $K_2Cr_2O_7$ تهیه شد و تمامی رقت‌های مورد نیاز برای انجام مراحل مختلف کار از این محلول تهیه شد. در کلیه مراحل کار جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ مولار استفاده شد. در پایان هر مرحله بعد از جداسازی نانو ذرات مگنتیت –SDS توسط آهن ربای قوی با میدان مغناطیسی ۱/۴ تسلا، غلظت کروم ۶ ظرفیتی در محلول باقی مانده با استفاده از روش رنگ سنجی با کاربرد اسپکتروفتومتر (DR-5000 ساخت شرکت HACH آمریکا) اندازه‌گیری شد.

در این مطالعه تأثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، غلظت اولیه Cr(VI)، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه تأثیر pH محیط بر جذب Cr(VI) با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر آن در محدوده pH=۲–۸ بررسی شد. جهت مطالعه تأثیر مقدار جاذب بر جذب Cr(VI)، غلظت ثابت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از Cr(VI)، pH بهینه به دست آمده از مرحله قبل و مقادیر جاذب ۰/۱ گرم در لیتر تا ۳ گرم در لیتر انجام و مدت زمان اختلاط ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. مقادیر مختلف جاذب در محدوده ۳–۰/۱ گرم در لیتر مطالعه گردید. تعیین زمان تعادل و سینتیک جذب در محدوده زمانی ۲ دقیقه تا ۲۴۰ دقیقه مطالعه گردید. تعیین تأثیر غلظت اولیه کروم در محدوده ۵۰–۵ میلی‌گرم در لیتر بر جذب آن در pH، مقدار جاذب و زمان تماس بهینه مراحل قبل و دمای ثابت انجام گرفت.

تعیین ظرفیت جذب جاذب با استفاده از مراحل فوق و کاربرد رابطه زیر محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (۱)$$

qe: ظرفیت جذب در حالت تعادل، (mg/g)

Co: غلظت اولیه فلز سنگین مورد نظر، (mg/l)

Ce: غلظت در حال تعادل فلز سنگین مورد نظر، (mg/l)

m: جرم جاذب، (g)

V: حجم محلول، (lit)

آزمایش‌های سینتیک جذب؛ به منظور تعیین زمان تعادل جذب در ۹ ظرف مقدار ۰/۱ گرم جاذب ریخته و ۵۰ میلی‌لیتر محلول کروم شش با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. pH محلول‌ها با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های قبلی روی ۴ تنظیم گردید. محلول‌ها در مدت زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه بر روی همزن با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس غلظت کروم باقی مانده در محلول با روش قبلی اندازه‌گیری شد.

برای توصیف سینتیک جذب کروم به نانوذرات مگنتیت اصلاح شده، مدل‌های سینتیک مرتبه اول لاگرگرن (Lagergren) (۲۳)، مرتبه دوم هو (Ho) (۲۴)، الوویچ (Elovich) (۲۵) و اورامی (Avrami) (۲۶) که به‌ترتیب به‌صورت روابط ۲ تا ۶ نشان داده شده‌اند مورد استفاده قرار گرفت:

$$q_t = q_e(1-\exp(-k_f t)) \quad (۲)$$

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1+q_e k_s t} \quad (۳)$$

$$q_t = (\frac{1}{\beta})\ln(\alpha\beta) + (\frac{1}{\beta})\ln(t) \quad (۴)$$

$$q_t = at^b \quad (۵)$$

$$q_t = q_e\{1-\exp[-(k_{AV}t)]^{n_{AV}}\} \quad (۶)$$

که در آن q_e مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t (mg/g)، k_f ضریب ثابت شدت جذب لاگرگرن (min^{-1})، k_S سرعت جذب (g/mg.min)، α سرعت جذب اولیه (mg/g.min)، β ثابت واجذب (g/mg)، a و b ثابت‌های معادله و k_{AV} و n_{AV} به ترتیب ثابت سرعت سینتیک جذب و درجه واکنش اورامی می‌باشد.

آزمایش‌های ایزوترم جذب؛ ۰/۱ گرم از جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول کروم شش با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد و pH محلول‌ها روی ۴ تنظیم گردید. محلول‌ها به مدت ۶۰ دقیقه (زمان تعادل به‌دست آمده از آزمایش سینتیک) بر روی همزن با ۳۵۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس غلظت کروم شش باقی مانده در محلول اندازه‌گیری شد.

برای بررسی ایزوترم‌های جذب، معادلات ایزوترم لانگمویر (Langmuir) (۲۷)، فروندلیچ (Freundlich) (۲۸)، ریدلیچ- پترسون (Redlich-Peterson) (۲۹)، کوبله- کوریگان (Koble-Corrigan) (۳۰) و لیو (Lui) (۳۱) که به ترتیب به صورت روابط ۷ تا ۱۱ نشان داده شده‌اند مورد استفاده قرار گرفت:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1+K_L C_e} \quad (۷)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۸)$$

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1+a_R C_e^g} \quad (۹)$$

$$q_e = \frac{K_K C_e^\alpha}{1+a_K C_e^\alpha} \quad (۱۰)$$

$$q_e = \frac{q_m (K_g C_e)^{n_L}}{1+(K_g C_e)^{n_L}} \quad (۱۱)$$

که در مدل لانگمویر، q_m حداکثر ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه (mg/g) و K_L ثابت وابسته به انرژی جذب می‌باشد که نشان‌دهنده آنتالپی فرایند جذب می‌باشد و به‌عنوان نمایه‌ای برای توصیف انرژی پیوندی جذب سطحی می‌باشد. در مدل فروندلیچ K_F و n ضرایبی هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شود، در مدل ریدلیچ- پترسون K_R و a_R ثابت‌های ایزوترم هستند و g ($0<g<1$) توان و شاخص درجه ناهمگنی ماده جاذب می‌باشد (۳۲). در مدل کوبله- کوریگان، K_K، a_K و α ضرائب کوبله- کوریگان می باشند که این مدل برای $\alpha>1$ معتبر است (۳۰). در مدل لیو، K_g و n ضرایبی هستند که به ترتیب به ثابت تعادل لیو و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شود (۳۲).

نحوه ارزیابی مدل‌ها؛ میزان انطباق داده‌های اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط مدل‌ها با استفاده از ضریب تبیین (R^2) و فاکتور تعیین تعدیل شده (R^2adj) (۳۳)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) و مجموع مربعات خطا (SSE)(۳۲) ارزیابی شد:

$$R^2_{adj} = \left\{1-\left[1-\left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp}-\bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp}-q_{i,calc})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp}-\bar{q}_{i,exp})^2}\right)\left(\frac{n-1}{n-p}\right)\right]\right\} \quad (۱۲)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp}-q_{i,calc})^2}{n}} \quad (۱۳)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} \left(q_{i,calc} - q_{i,exp}\right)_i^2 \quad (۱۴)$$

که qi,exp و qi,calc به‌ترتیب مقادیر ظرفیت جذب اندازه‌گیری شده حاصل از آزمایش‌ها و برآورد شده توسط مدل، n تعداد اندازه‌گیری‌ها و p تعداد پارامترهای مدل می‌باشد (۳۲). بهترین مدل، مدلی است که کمترین مقدار RMSE و SSE را داشته و به‌علاوه دارای R^2 و R^2adj نزدیک به یک باشد.

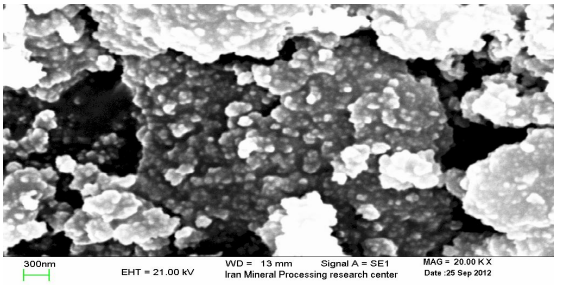
یافته‌ها

تعیین ویژگی‌های نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با SDS

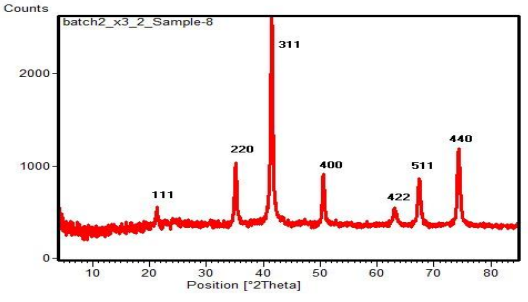
تصویر SEM مربوط به نانوذرات SDS.Mag در شکل ۱ ارائه شده است. این تصویر به خوبی نشان می‌دهد که نانوذرات مگنتیت اصلاح سطح شده دارای سطح کروی بوده و اندازه‌ی متوسط ذرات آن حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد.

تصویر XRD مربوط به نانوذرات SDS.Mag در شکل ۲ ارائه شده است. تصویر XRD از نانو ذرات و تطبیق آن با کارت استاندارد PDF2Number (Fe_3O_4 ،01-088-0866) نشان می‌دهد که کریستال‌های خالص مگنتیت به خوبی سنتز شده و فاز دیگری موجود نمی‌باشد.

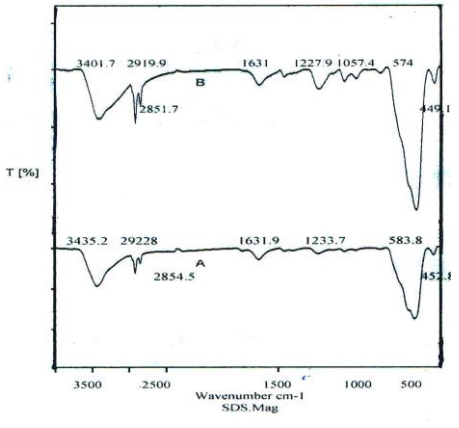
از روی طیف IR یک جسم مجهول می توان به گروه‌های عاملی مختلف موجود در آن پی برد. محدوده جذب معمولی IR بر حسب عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ (cm-1) می‌باشد. موقعیت پیک‌ها، بستگی به ماهیت پیوندها دارد. این طیف‌ها به علاوه اطلاعاتی در مورد ساختمان شیمیایی یک مولکول در اختیار ما قرار می‌دهد. شکل ۳ طیف FTIR مربوط به SDS.Mag بارگذاری نشده و بارگذاری شده با کروم شش را نشان می‌دهد.



شکل ۱) SEM نانو ذرات SDS.Mag



شکل ۲) XRD مربوط به نانو ذرات SDS.Mag

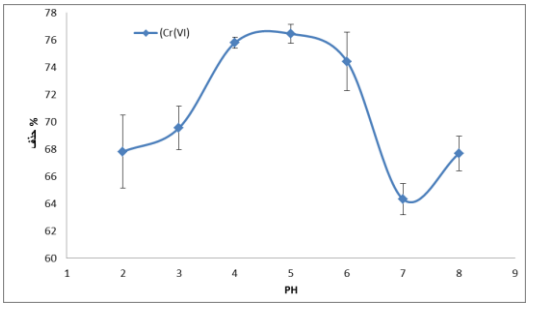


شکل ۳) طیف مادون قرمز مربوط به نانو ذرات SDS.Mag
A. قبل از بارگذاری B. بعد از بارگذاری با کروم شش

تعیین تأثیر pH بر میزان جذب یون Cr (VI) با استفاده از نانوذرات SDS.Mag

نمودار ۱ نشان دهنده‌ی تأثیر pH بر جذب Cr(VI) توسط SDS.Mag می‌باشد. این نمودار نشان

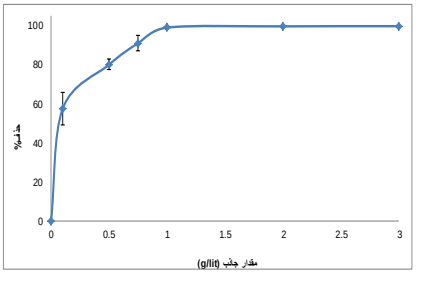
دهنده‌ی حداکثر مقدار حذف کروم (VI) توسط SDS.Mag در pH=۴ می‌باشد.



نمودار ۱) تأثیر pH بر جذب Cr(VI) (غلظت اولیه کروم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه ، مقدار جاذب۱ گرم در لیتر)

تعیین تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون Cr(VI) با استفاده از SDS.Mag

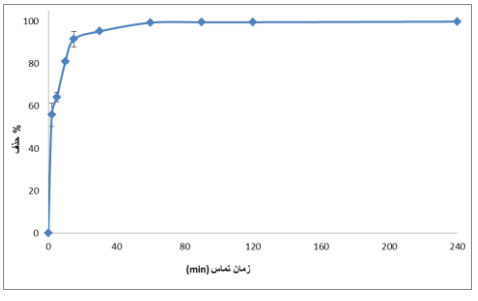
نمودار ۲ تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون **Cr(VI)** با استفاده از نانوذرات SDS.Mag را نشان می‌دهد. این نمودار نشان دهنده‌ی حذف کروم (VI) توسط SDS.Mag از ۵۷ درصد تا ۹۹/۶ درصد برای مقادیر جاذب ۰/۱ گرم در لیتر تا ۲ گرم در لیتر می‌باشد که با افزایش مقدار جاذب بیشتر از۲ گرم در لیتر راندمان جذب تقریباً ثابت می‌باشد.



نمودار ۲) تأثیر مقدار جاذب بر جذب Cr(VI) (غلظت کروم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۴، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

تعیین تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag

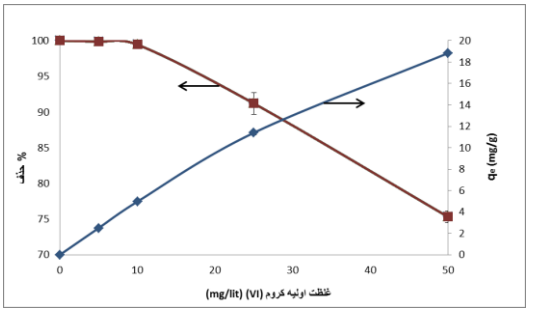
نمودار ۳ تأثیر زمان تماس بر میزان جذب تعادلی یون Cr(VI) با استفاده از SDS.Mag را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود کارایی حذف با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش زمان تماس از ۲ دقیقه تا ۶۰ دقیقه، راندمان جذب یون Cr(VI) با استفاده از SDS.Mag به ترتیب ۴۸ درصد تا ۹۹/۳ درصد می‌باشد. با افزایش زمان تماس بیش از ۶۰ دقیقه تغییری در روند حذف Cr(VI) مشاهده نشد و ثابت ماند، در واقع زمان جذب تعادلی ۶۰ دقیقه می‌باشد که این زمان نشان دهنده‌ی جذب سریع Cr(VI) توسط جاذب می‌باشد.



نمودار ۳) تأثیر زمان تماس بر جذب Cr(VI) (غلظت اولیه کروم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۴، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر)

تعیین تأثیر غلظت اولیه یون Cr(VI) بر میزان جذب یون Cr(VI) با استفاده از SDS.Mag

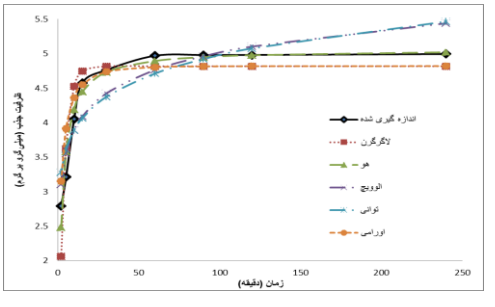
نمودار ۴ تاثیر غلظت اولیه یون Cr(VI) را بر میزان جذب تعادلی یون Cr(VI) با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با SDS نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، کاملاً می‌توان به این نتیجه رسید که هر چه غلظت اولیه‌ی یون فلزی افزایش یابد ظرفیت جذب یون Cr(VI) توسط جاذب افزایش می‌یابد و سپس به یک حد تقریباً ثابت می‌رسد، و از طرفی با افزایش غلظت Cr(VI) راندمان جذب کاهش می‌یابد.



نمودار ۴) تأثیر غلظت اولیه‌ی Cr (VI) بر جذب آن توسط نانو ذرات SDS.Mag (pH=۴)، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه

تعیین سینتیک جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانوذرات SDS.Mag

مطالعات سینتیک جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با SDS با استفاده از معادلات غیر خطی لاگرگرن (سرعت درجه اول)، هو (سرعت درجه دوم)، الوویچ، توانی و اورامی با ضریب اعتماد ۹۵ درصد بر نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک برازش داده شدند و از نرم‌افزار Matlab و روش تحلیل رگرسیون غیرخطی استفاده شد. نمودار ۵ مربوط به این مدل‌های سینتیک در ادامه نشان داده شده است. پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب در جدول ۱ ارائه شده است. با مقایسه R^2 و R^2adj و RMSE و SSE برای هر یک از مدل‌ها بهترین مدل جذب برای داده‌های آزمایش به‌دست آمد. در بین مدل‌های سینتیک مورد مطالعه، برای جذب کروم شش توسط هر دو جاذب مدل سینتیک هو بهترین تناسب را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد.



نمودار ۵) تحلیل غیرخطی سینتیک جذب کروم شش بر روی نانو ذرات SDS.Mag

جدول ۱) ضرایب مدل‌های سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک جذب	پارامتر	مقدار
مرتبه اول (لاگرگرن)	q_e(mg/g)	۴/۸۲
	K_f(min^{-1})	۰/۲۷۹
	R^2	۰/۹۵۳
	RMSE	۰/۳۶۵
	SSE	۱/۰۶۵
	R^2_{adj}	۰/۹۴۷
مرتبه دوم (هو)	k_S(g/mg min)	۰/۰۹۵۱
	q_e(mg/g)	۵/۰۶۴
	R^2	۰/۹۸۸
	RMSE	۰/۱۸۵
	SSE	۰/۲۷۴
	R^2_{adj}	۰/۹۸۷
الوویچ	α	۶/۸۷
	B	۱/۳۱۱
	R^2	۰/۷۶
	RMSE	۰/۸۲۸
	SSE	۵/۴۸۷
	R^2_{adj}	۰/۷۳
توانی	A	۳/۰۴۱
	B	۰/۱۰۷
	R^2	۰/۹۵
	RMSE	۰/۳۷۷
	SSE	۱/۱۳۶
	R^2_{adj}	۰/۹۴
اورامی	k_{AV}(min^{-1})	۰/۵۶۲
	q_e(mg/g)	۴/۸۲
	n_{AV}	۰/۴۹۶
	R^2	۰/۹۵۳
	RMSE	۰/۳۹۰
	SSE	۱/۰۶۵
	R^2_{adj}	۰/۹۴

تعیین مدل ایزوترم جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag

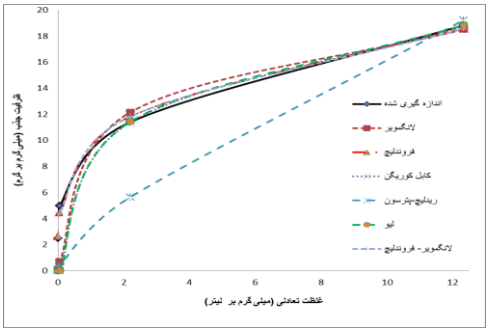
برای تعیین ایزوترم بهینه جذب، از نرم‌افزار Matlab و روش تحلیل رگرسیون غیرخطی استفاده شد، بدین منظور مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، ریدلیچ- پترسون، کوبله- کوریگان و لیو با ضریب اعتماد ۹۵ درصد بر نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب تعادلی برازش داده

شدند که نتایج آن در جدول ۲ و نمودار ۶ بیان شده است. مطابق نتایج به‌دست آمده از مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب Cr(VI) با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag mg/g ۲۰/۸۸ می‌باشد.

مدل فروندلیچ به‌دلیل داشتن بیشترین مقادیر R^2_{adj} و R^2 و همچنین کمترین RMSE و SSE کوچک‌تر در مقایسه با دیگر مدل‌های بررسی شده، با داده‌ها همخوانی بیشتری داشت که نشان‌دهنده ناهمگنی سطح جاذب مگنتیت اصلاح شده می‌باشد.

جدول ۲) ضرایب مدل‌های ایزوترم جذب

مدل‌های تعادلی جذب	پارامتر	مقدار
لانگمویر	q_e(mg/g)	۲۰/۸۸
	Kf(l/mg)	۰/۶۳۳
	R^2_{adj}	۰/۸۵۸
	RMSE	۲/۸۶
	SSE	۲۴/۶
فروندلیچ	K_F (l/g)	۹/۶۱
	N	۳/۷۹
	R^2	۰/۹۹۸
	R^2_{adj}	۰/۹۹۷
	RMSE	۰/۴۰۴
	SSE	۰/۴۹
ریدلیچ- پترسون	a_R(mg^{-1})	۶/۸۷
	K_R(l/g)	۱/۳۱۱
	q_e(mg/g)	۰/۷۶
	R^2	۰/۸۲۸
	R^2_{adj}	۵/۴۸۷
	RMSE	۵/۴۷
	SSE	۵۹/۸
کوبله- کوریگان	A($L^n mg^{1-n/g}$)	۱/۲۷۴
	B(l/mg)	۰/۰۶۸
	N	۳/۹۷
	R^2	۰/۸۶۶
	R^2_{adj}	۰/۷۳۲
	RMSE	۳/۹۳۴
	SSE	۳۰/۹۵
لیو	q_m(mg/g)	۱۸/۸۳
	K_g(l/mg)	۰/۴۸۵
	n_L	۶/۸۲
	R^2	۰/۸۶۶
	R^2_{adj}	۰/۷۳۲
	RMSE	۳/۹۳
	SSE	۳۰/۹۶



نمودار ۶) تحلیل ایزوترم تعادلی جذب کروم شش بر روی نانو ذرات SDS.Mag

بحث

بر اساس تصاویر SEM گرفته شده از نانو ذرات مگنتیت، مشخص شد که متوسط قطر ذرات ۵۰ نانومتر می‌باشد که در شکل ۱ نشان داده شده است. همین‌طور تصاویر XRD (شکل ۲) از نانو ذرات و تطبیق آن با کارت استاندارد PDF 2 Number (01-088-0866 ،Fe_3O_4) نشان می‌دهد که کریستال‌های خالص مگنتیت به خوبی سنتز شده و فاز دیگری موجود نمی‌باشد. اصلاح سطح جاذب یا به عبارتی پوشش نانو ذرات مگنتیت توسط SDS به‌منظور جلوگیری از تجمع نانو ذرات به دلیل داشتن ابعاد نانویی و تمایل ذرات برای به هم چسبیدن صورت گرفت تا ظرفیت جذب جاذب افزایش یابد و اندازه ذرات توزیع یکنواخت‌تری داشته باشد، که نتایج این مطالعه نشان دهنده‌ی تأثیر مثبت SDS بر ظرفیت جذب نانو ذرات SDS.Mag نسبت به نانو ذرات مگنتیت به تنهایی بود. به طوری که آزمایش جذب در شرایط یکسان و تعادلی از قبیل: pH=۴، غلظت اولیه‌ی کروم شش ظرفیتی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه، صورت گرفت و نشان داد که ظرفیت جذب هر دو جاذب اصلاح شده و نشده به ترتیب ۴/۹۷ و ۱/۰۳ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد، به این دلیل که در اثر پوشش، ذرات

پراکندگی بهتری داشته و در نهایت سطح تماس بیشتری برای جذب آلاینده در دسترس بوده و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. این نتایج با نتایج وو (Wu) و همکاران مطابقت داشت، در این مطالعه با تولید نانو ذرات مگنتیت تثبیت شده با SDS به این نتیجه رسیدند که SDS مانع از تجمع ذرات و اندازه یکنواخت‌تر آن‌ها می‌شود (۳۴).

مطالعه یوان (Yuan) نشان داد که نانو ذرات مگنتیت پوشش شده توسط ذرات ریز سیلیس در مقایسه با نانو ذرات مگنتیت پوشش نشده ظرفیت جذب بهتری برای جذب Cr(VI) در هر واحد جرم داشت (۶).

ژانگ (Zhang) و همکاران از نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با نشاسته برای حذف آرسنیک استفاده کردند. نتایج حاکی از آن بود که نانو ذره مگنتیت تثبیت شده تأثیر بیشتری نسبت به دیگر نانو ذرات برای جذب آرسنیک داشت (۲۲).

در طیف FTIR نانو ذرات اصلاح شده با SDS (شکل ۳)، جذب در ناحیه‌ی ۳۴۰۱ مربوط به گروه OH- جذب شده بر روی نانو ذرات آهن و ناحیه‌ی ۲۹۲۹ و ۲۸۵۱ مربوط به نواحی C-H کششی آلیفاتیک است و ناحیه‌ی ۵۷۲ که مربوط به پیوند Fe-O در نانو ذرات است که این امر دلیلی بر اثبات استقرار نانو ذرات آهن بر سطح SDS می‌باشد. ناحیه‌ی ۱۰۵۷-۱۲۲۷ مربوط به جذب کششی C-C و البته جذب گروهای S=O در SDS است که هر دوی این‌ها در این ناحیه قرار می‌گیرد و همپوشانی دارند.

همچنین با توجه به نواحی جذبی در طیف FTIR نانو ذرات SDS.Mag قبل از جذب (شکل ۳ الف) و بعد از جذب (شکل ۳ ب) کرومات‌ها، ناحیه‌ی جذبی ۳۴۹۳ مربوط به گروه‌های OH جذب شده بر سطح نانو ذرات می‌باشد و مجدداً می‌توان در نظر گرفت که گروه‌های OH جذب شده بر روی سطح نانو ذرات از طریق پیوند هیدروژنی به یکدیگر ارتباط دارند، یون‌های کرومات از طریق جانشینی با گروه‌های OH در سطح جاذب قرار می‌گیرند این امر باعث کاهش پیوندهای هیدروژنی بین OH شده و در نتیجه باعث افزایش فرکانس جذبی ناحیه‌ی OH می‌شود. در اینجا با جذب کرومات‌ها بر روی سطح جاذب، فرکانس‌های جذبی ۵۷۳/۷۷ و ۵۸۳/۸۲ مربوط به گروه‌های عاملی Fe-O، فرکانس‌های جذبی ۱۲۲۷/۸۶ و ۱۲۳۲ مربوط به گروه‌های عاملی C-C کششی و S=O، فرکانس‌های جذبی ۲۹۲۹ و ۲۹۲۳ مربوط به C-H کششی آلیفاتیک و فرکانس جذبی ۳۴۰۱ و ۳۴۳۵ مربوط به گروه عاملی OH تغییر کرده است که احتمالاً جذب کرومات‌ها بر روی سطح نانو ذرات SDS.Mag تحت تأثیر گروه‌های عاملی نامبرده می‌باشد (۳۵).

تأثیر pH بر میزان جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag

در مطالعات جذب کروم، تأثیر pH روی جذب یک عامل بسیار مهم می‌باشد. نمودار ۱ نشان دهنده‌ی تأثیر pH بر جذب Cr(VI) توسط نانو ذرات SDS.Mag می‌باشد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که حداکثر راندمان حذف Cr(VI) توسط SDS.Mag در pH=۴ می‌باشد. در مطالعات بسیاری بهترین pH برای جذب کروم شش توسط نانو ذرات مگنتیت و یا دیگر جاذب‌ها، pH در محدوده‌ی اسیدی گزارش شده است. نتایج مطالعه حاضر با نتایج مطالعه‌ی یوان و همکاران ۲۰۰۹، چادوری (Chowdhury) و همکاران ۲۰۱۰ و خدابخشی و همکاران ۲۰۱۱ که به‌ترتیب از مگنتیت اصلاح شده با مونت موری لونیت و مگنتیت به تنهایی

برای حذف Cr(VI) در شرایط اسیدی استفاده کردند، مطابقت دارد (۲، ۳۶ و ۳۷). در pH اسیدی، سطح ذرات بار مثبت دارد و نیروی الکترواستاتیک بین بار مثبت سطح جاذب و بار منفی گونه‌های غالب Cr(VI) مثل $Cr_2O_7^-$ و $HCrO_4^{2-}$، باعث جذب می‌شود. از طرفی با افزایش pH، گروه‌های عاملی سطح جاذب تغییر کرده و بار منفی دارد که مانع از جذب Cr(VI) می‌شود و این در نتیجه‌ی دفع بین گونه‌های Cr(VI) و یون‌های OH^- می‌باشد. در این مطالعه، SDS.Mag pH_{ZPC} برابر با ۶/۰۲ به‌دست آمد (۳۸)، که سطح نانو ذرات مگنتیت در pH کمتر از آن بار مثبت دارد و جذب مطلوب گونه‌های آنیونی کروم رخ می‌دهد و در pH بالاتر از pH_{ZPC} سطح ذره بار منفی دارد و جذب الکترواستاتیک بین Cr(VI) و سطح مگنتیت کاهش می‌یابد (۲ و ۳۹). در بسیاری از مطالعات بیان شده است که حذف Cr(VI) در محیط‌های اسیدی بسیار سریع‌تر و بیش‌تر از محیط‌های خنثی و قلیایی می‌باشد (۴۰).

تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag

نمودار ۲ نشان دهنده‌ی افزایش راندمان حذف Cr(VI) از ۵۷ درصد تا ۹۹/۶ درصد برای مقادیر جاذب ۰/۱ گرم در لیتر تا ۲گرم در لیتر می‌باشد که با افزایش مقدار جاذب بیشتر از ۲ گرم در لیتر راندمان جذب تقریباً ثابت می‌باشد. البته مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر راندمان حذف ۹۹ درصد را نشان می‌دهد. ولی از آنجایی که هدف حداکثر راندمان حذف کروم شش بوده، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر به عنوان مقدار جاذب بهینه انتخاب شد.

نتایج نشان دهنده‌ی این است که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف افزایش می‌یابد تا جایی که با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف ثابت بماند. دلیل این امر، افزایش مساحت سطحی و مکان‌های جذب قابل دسترس برای کروم می‌باشد (۴۱)، که در اکثر مطالعات جذب، به این موضوع اشاره و بیان شده است (۳۶، ۳۷ و ۴۲). نتایج مطالعات مشابه و ظرفیت جذب دیگر جاذب‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag

نمودار ۳ بیانگر بیشترین راندمان حذف در زمان ۶۰ دقیقه به‌دست آمد و با افزایش زمان تماس بیش از ۶۰ دقیقه تغییری در روند حذف Cr(VI) توسط جاذب مشاهده نشد. لذا زمان جذب تعادلی در این مطالعه ۶۰ دقیقه به دست آمد که با زمان تعادل در بسیاری از مطالعات مشابه می‌باشد. مطالعه‌ی وو و همکاران (۲۰۰۹) نشان دهنده‌ی زمان تعادل ۶۰ دقیقه برای حذف Cr(VI) از محیط‌های آبی توسط نانو ذرات مگنتیت بود (۲۱). یوان و همکاران (۲۰۰۹) نیز به زمان تعادل ۶۰ دقیقه برای حذف Cr(VI) توسط نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با مونت موری لونیت دست یافتند (۲). این زمان نشان دهنده‌ی جذب سریع Cr(VI) توسط جاذب مگنتیت- SDS می‌باشد. هر چه زمان تماس در فرایند جذب کمتر و سرعت واکنش بالاتر باشد حجم واحدهای فرآیندی کمتر و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. از این رو زمان تعادل یک پارامتر مهم در فرایند جذب می‌باشد.

تأثیر غلظت اولیه Cr(VI) بر میزان جذب آن با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag

با توجه به نمودار ۴ می‌توان به این نتیجه رسید که هر چه غلظت اولیه‌ی Cr(VI) افزایش یابد ظرفیت جذب آن توسط جاذب افزایش می‌یابد و از طرفی با

افزایش غلظت Cr(VI) راندمان جذب کاهش می‌یابد. به دلیل محدودیت محل‌های جذب جاذب و اشباع شدن آن در غلظت‌های بالای یون‌های فلزی، حذف یون‌های فلزی با افزایش غلظت اولیه‌ی آن‌ها کاهش می‌یابد. فقدان مکان‌های پیوند و اشباع آن‌ها در غلظت‌های بالای یون فلزی، راندمان جذب آن را کاهش می‌دهد (۴۱). با افزایش غلظت اولیه یون فلزی اگر چه راندمان حذف کاهش می‌یابد ولی ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در دیگر مطالعات جذب به این نکته اشاره شده است (۳۷ و ۳۹). نتایج مطالعات مشابه در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳) مقایسه نتایج مطالعات مشابه برای حذف Cr(VI) از محیط‌های آبی

جاذب	PH	مقدار جاذب (گرم بر لیتر)	زمان تماس (دقیقه)	راندمان حذف (درصد)	ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	منبع
نانو ذرات مگنتیت	۵/۵	۳	۱۲۰	۷۳/۵	–	۲۲
نانو ذرات مگنتیت تثبیت شده با مونت موریلونیت	۲/۵	۵	۶۰	۹۹/۸	۱۱/۴	۶
نانو ذرات مگنتیت تثبیت نشده با مونت موریلونیت	۲/۵	۵	۶۰	۹۹/۸	۱۰/۶	۶
نانو ذرات مگنتیت	۲	۱	۵	۸۲	–	۴۱
نانو ذرات مگنتیت- مگهمیت	۲	–	۶۰	۹۶	۲/۴	۴۰
نانو ذرات SDS.Mag	۴	۲	۶۰	۹۹/۷	۱۸/۸	مطالعه حاضر

سینتیک جذب Cr(VI) با استفاده از نانوذرات SDS.Mag

سینتیک جذب برای درک بهتر دینامیک جذب یون‌های فلزی روی سطح جاذب و پیدا کردن مدلی جهت برآورد میزان جذب با زمان، مورد بررسی قرار گرفت. از بین مدل‌های مورد مطالعه، مدل هو با کمترین RMSE و SSE و بیشترین مقدار R^2_{adj} و R^2، برازش بهتری بر داده‌های اندازه‌گیری شده داشت. ظرفیت جذب محاسبه شده توسط مدل سینتیک مرتبه دوم دو برابر با ۵/۰۶۴ میلی‌گرم بر گرم بود.

وانگ (Wang) و همکاران (۲۰۱۱) جذب فلز سنگین Cu(II) در محلول‌های آبی توسط نانو ذره مگنتیت را بررسی کردند، سینتیک جذب از معادلات درجه دوم کاذب تبعیت نمود (۱۶) ابو (Abou) و همکاران (۲۰۱۱) جذب Cr و As توسط رزین کیتوزان مگنتیت اصلاح شده (CAGS) را مورد بررسی قرار دادند. سینتیک جذب از واکنش‌های درجه دوم کاذب تبعیت نمود (۱).

تعیین مدل ایزوترم جذب یون Cr(VI) با استفاده از نانو ذرات SDS.Mag

مدل فروندلیچ به‌دلیل داشتن بیشترین مقادیر R^2_{adj} و R^2 و همچنین کمترین RMSE و SSE کوچک‌تر در مقایسه با دیگر مدل‌های بررسی شده، با داده‌ها همخوانی بیشتری داشت که نشان‌دهنده ناهمگنی سطح جاذب مگنتیت اصلاح شده می‌باشد. مدل فروندلیچ توصیف کننده جذب برگشت‌پذیر بوده و به تشکیل یک لایه جذب محدود نشده است. از دیدگاه دونات (Donat) و همکاران (۲۰۰۵) این مدل سطوح جذب و نحوه توزیع محل‌های تبادلی فعال و انرژی آن‌ها را توصیف می‌کند. این معادله نقطه‌ای را برای اشباع شدن ماده جاذب پیش بینی نمی‌کند و پوشش سطحی

نامحدودی که از نظر ریاضی محاسبه می‌شود نمایانگر جذب چندلایه‌ای بر روی سطوح تبادلی است (۴۳).
در مدل ایزوترم فروندلیچ فرض بر این است که جذب روی سطوح ناهمگن رخ می‌دهد. نتایج مطالعات ایزوترم نشان دهنده‌ی این است که ثابت n مدل فروندلیچ بزرگ‌تر از یک است (n=۳/۷۸) و نشان دهنده‌ی شرایط مناسب جذب برای Cr(VI) توسط نانو ذرات می‌باشد (۳۲). در هر دو مطالعه‌ای که توسط وانگ (۲۰۱۱) و ابو (۲۰۱۱) انجام شد به‌ترتیب جذب Cu(II) و Cr توسط جاذب مگنتیت از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی نمود (۱ و ۱۶).

نتیجه‌گیری

نانو ذره SDS.Mag می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثری جهت حذف کروم (VI) از منابع آبی آلوده استفاده شود. در شرایط آزمایشگاهی، بهترین راندمان حذف کروم (VI) با غلظت اولیه۱۰میلی‌گرم در لیتر، در شرایط تعادلی pH=۴، مقدار نانو ذره ۲ گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه حاصل گردید. نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های سینتیک جذب با مدل درجه دوم کاذب هو مطابقت بهتری داشت. مدل‌های ایزوترم دوپارامتری در مقایسه با مدل‌های سه پارامتری RMSE و SSE کوچک‌تری داشتند و مدل فروندلیچ در مقایسه با مدل لانگمویر، با داده‌های حاصل از این مطالعه همخوانی بیشتری داشت که نشان‌دهنده ناهمگنی سطح جاذب مگنتیت اصلاح شده می‌باشد. نانو ذرات مگنتیت در کنار مزایایی از قبیل غیر سمی بودن، سادگی و هزینه‌ی کم تولید و جداسازی آسان با میدان مغناطیسی نسبت به دیگر جاذب‌ها و همچنین پوشش آن‌ها به منظور افزایش راندمان جذب، راندمان خوبی در حذف کروم از بسترهای آبی دارد.

سپاس و قدردانی

اعتبار مالی این پروژه در قالب طرح تحقیقاتی شماره ETRC-۹۱۰۵ توسط دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز تأمین گردیده که نویسندگان مقاله مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را از مسئولین دست اندرکار این دانشگاه، اعلام می‌دارند.

References:

1.El-Reash YA, Otto M, Kenawy IM, et al. Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. Int J Biol Macromol 2011; 49: 513-22.
2.Yuan P, Fan M, Yang D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium[Cr(VI)] from aqueous solutions. J Hazard Mater 2009; 166: 821-9.
3.Donmez G, Aksu Z. Removal of chromium (VI) from saline wastewater by Dunaliella species. Process Biochem 2002; 38: 751-62.
4.Li H, Bi S, Liu L, et al. Separation and accumulation of Cu (II), Zn (II) and Cr (VI) from aqueous solution by magnetic chitosan modified with diethylenetriamine. Desalination 2011; 278: 397-404.
5.Elwake KZ. Removal of Cr(VI) from alkaline aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins. Desalination 2010; 250: 105-12.
6.Yuan P, Liu D, Fan M, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. J Hazard Mater 2010; 173: 614-21.
7.Sari A, Mendi D, Tuzan M, et al. Biosorption of Cd (II) and Cr (III) from aqueous solution by moss (Hylocomium splendens) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chem Eng J 2008; 144: 1-9.
8.EPA. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. United states environmental protection agency. (Accessed at 29 Dec, 2011 at http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/

drinking_index.cfm.)
9.Ucan H, Bayhan YK, Kaya Y. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) by pinus sylvestris Linn. J Hazard Mater 2008; 153: 52-9.
10.El Nemr A. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal wastewater : kinetic and isoterm studies. J Hazard Mater 2009 161: 132-41.
11.Doyel CS, Kendelewicz T, Brown GE. Inhibition of the reduction of Cr (VI) at the magnetite-water interface by calcium carbonate coatings. Appl Surf Sci 2004; 230: 260-71.
12.de Santos Coelho F, Ardisson JD, Moura FC, et al. Potential application of highly reactiveFe0/Fe3o4 composites for the reduction of Cr(VI) environmental contamination. Chemosphere 2008; 71: 90-6.
13.Rafati L, Mahvi AH, Asgari AR, et al. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. Int J Environ Sci Tech 2010; 7: 147-56.
14.Sari A, Tuzen M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (Ceramiumvirgatum): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J Hazard Mater 2008; 160: 349-55.
15.Nagashanmugan KB, Srinivasan K. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by chemically modified gingelly oil cake carbon. Indian J Chem Technol 2011; 18: 207-19.
16.Wang XS, Liu F, Lu HJ, et al. Adsorption kinetics of Cd (II) from aqueous solution by magnetite. Desalination Water Treat 2011; 36: 203-9.
17.Si S, kotal A, Mandal Tk, et al. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. Chem Mater 2004; 16: 3489-96.
18.Babu K, Dhamodharan R. Synthesis of polymer grafted magnetite nanoparticle with the highest grafting density via controlled radical polymerization. Nanoscale Res Lett 2009; 4: 1090-102.
19.Wang XS, Ren JJ, Lu HJ, et al. Removal of Ni(II) from aqueous solution by nanoscale magnetite. Clean (Weinh) 2010; 38: 1131-6.
20.Warner CL, Addleman RS, Cinson AD, et al. High-performance, superparamagnetic, nanoparticle-based heavy metal sorbents for removal of contaminants from natural waters. ChemSusChem 2010; 3: 749-57.
21.Wu Y, Zhang J, Tong Y, et al. Chromium(VI) reduction in aqueous solutions by Fe3o4-Stabilized Fe0 nanoparticles. J Hazard Mater 2009; 172: 1640-5.
22.Zhang M, Wang Y, Zhao D, et al. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nano scale zero- valent, iron sulfide (Fes), and magnetite (Fe3o4) particles. Chinese Sci Bull 2010; 55: 365-72.
23.Lagergren S. Kungliga Svenska Vetenskapsaka domiens Handlinger. 1898: p:1-39.
24.Ho YS, Wase DJ, Forster CF. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. Environ Technol 1996: 17: 71-7.
25.Shirvani M, Shariatmadari H, Kalbasi M. inetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging. Appl Clay Sci 2007; 37: 175-84.
26.Lopes ECN, dos Anjos FS, Vieira EF, et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. J Colloid Interface Sci 2003; 263: 542-7.
27.Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J Am Chem Soc 1916; 38: 2221-95.
28.Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. J Phys Chem 1906; 57:e470.
29.Redlich O, Peterson DL. A useful adsorption isotherm. J Phys Chem 1959; 63: 1024.
30.Koble RA, Corrigan TE. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. Ind Eng Chem 1952; 44: 383-7.
31.Liu Y, Xu H, Yang SF, et al. A general model for biosorption of Cd2+, Cu2+ and Zn2+ by aerobic granules. J Biotechnol 2003; 102: 233-9.
32.Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.

Chem Eng J 2010; 156: 2-10.
33.Lima EC, Royer B, Vaghetti JC, et al. Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. J Hazard Mater 2007; 140: 211-20.
34.Wu S, Sun A, Zhai F, et al. Fe3O4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. Mater Lett 2011; 65: 1882-4.
35.Pavia D, Lampman G, Kriz G, et al. Introduction to spectroscopy. 4th ed. USA: Cengage Learning, 2008.
36.Amin MM, Khodabakhshi A, Mozafari M, et al. Removal Cr(VI) from stimulated electroplating wastewater by magnetite nano particles. Environ Eng Manag J 2010; 9: 921-7. (Persian)
37.Chowdhury SR, Yanful EK. Arsenic and chromium removel by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. J Environ Manag 2010; 91: 2238-47.
38.Ofomaja A, Naidoo E. Biosorption of lead (II) onto pine cone powder: studies on biosorption performance and process design to minimize biosorbent mass. Carbohydr Polym 2010; 82: 1031-42.
39.Aghakhani A, Mousavi SF, Mostafazadeh fard B, et al. Application of some combined adsorbents to remove salinity parameters from drainage water. Desalination 2011; 275: 217-23.
40.Jung Y, Choi J, Lee W. Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium. Chemosphere 2007; 68: 1968-75.
41.Shirzad Siboni M, Samadi MT, Rahmani AR, et al. Phytocataytic removal of hexavalent chromium and divalent nickle from aqueous solution by uv irradation in presence of titanium dioxide nanoparticles. Iran J Health Environ 2010; 3: 261-70. (Persian)
42.Hong H, Jiang WT, Zhang X, et al. Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite. Appl Clay Sci 2008; 42: 292-9.
43.Donat R, Akdogan A, Erdem E, et al. Thermodynamics of Pb2+ and Ni2+ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. J Colloid Interface Sci 2005; 286: 43-52.

Original Article

Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by nano-sized magnetite modified with SDS

AA. Babaei [1,2], Z. Baboli [3], M. Ahmadi.[1,2], N. Jaafarzadeh[1,2], Gh. Goudarzi [1,2], A. Mostufi [4]*

[1] *Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran*

[2] *Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran*

[3] *Department of Environmental Health Engineering, Behbahan facult of Medical sciences, Behbahan, Iran.*

[4] *Department of Pharmacy, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.*

(Received 5 Jul, 2014 Accepted 22 Sep, 2014)

Abstract

Background: Contamination of aquatic bodies with heavy metals is a serious environmental problem. Chromium is a common contaminant in ground and surface water, soil and wastewater. The aim of this study was to use magnetite nanoparticles modified by sodium dodecyl sulphate (SDS) for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions and various factors affecting the uptake behavior such as pH, contact time, initial concentration of metal ions, adsorbent concentration, were studied.

Materials & Methods: SDS modified magnetite nanoparticles were prepared by co-precipitation, and characterized by X-ray diffraction, SEM scaning electron microscopy. The XRD diffractogram showed purity of the magnetite nanoparticles and the SEM image showed that the modified magnetite particles were 50 nm.

Results: The results showed that highest adsorption (99.7%) for Cr(VI) was occurred at pH=4, adsorbent dosage 2 g/L, initial concentration Cr(VI) 10 mg/L and contact time 60 min. The adsorption data was correlated to different non-linear isotherm and kinetic models and the data fitted better to the Freundlich isotherm model. The kinetics of the Cr(VI) adsorption followed Ho (Pseudo-second-order) model.

Conclusion: The SDS modified magnetite nanoparticles appears to be very effective at removing the Cr(VI) from aqueous solution.

Key words: SDS modified magnetite nanoparticles, Cr(VI), Adsorption, Isotherm, kinetic

[*] *Address for correspondence*: Behbahan faculty of Medical sciences, Bashir nazir Blvd, Behbahan, Iran., Email: baboliz87@gmail.com