

ORIGINAL ARTICLE

Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and Its Performance on the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions

Mohammad reza Samarghandi¹,
Adel Ahmadzadeh²,
Yadollah Yamini³,
Ghorban Asgari⁴

¹ Department of Environmental Health, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

² MSc Student in Environmental Health , Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

³ Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

⁴ Department of Environmental Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

(Received September 20, 2012 ; Accepted February 23, 2013)

Abstract

Background and purpose: According to the theory of sustainable development, protecting the environment is essential for current and future generations. Chromium (VI) is one of the pollutants of water that endangers the aqueous environment and is a risk for the health of human, animals and plants. The purpose of this study was synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and evaluation of Cr (VI) adsorption on nanoparticles synthesized as an adsorbent.

Materials and methods: In this experimental- laboratory study, nanoparticles were synthesized using chemical co-precipitation method and were studied as adsorbent for adsorption of Cr (VI). The resulted nanomaterials were characterized by SEM, XRD and FT-I. Effects of pH, contact time, adsorbent doses and initial Cr (VI) concentrations were also studied. The data was described by the Langmuir and Freundlich isotherm models and then analyzed in Excel software.

Results: We found the features of nanoparticles as expected and the best of removal performance was observed in pH= 2, at 10 min contact time, adsorbent dose of 1g/L and initial Cr (VI) concentration of 50 mg/L. The pattern of Cr (VI) adsorption matched with the Freundlich model and adsorption processes followed the pseudo second-order kinetics.

Conclusion: Chemical co-precipitation synthesis method based on low power consumption and short time is an appropriate method and Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by this method could be used as a suitable option for the adsorption of Cr (VI).

Keywords: Fe₃O₄ nanoparticles, hexavalent chromium, isotherm, Kinetic

J Mazand Univ Med Sci 2013; 23(Supple 1): 175-187 (Persian).

ستنتر نانو ذرات Fe_3O_4 و بررسی عملکرد آن در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی

محمد رضا سمرقندی^۱

عادل احمدزاده^۲

یدالله یمینی^۳

قربان عسگری^۴

چکیده

سابقه و هدف: با توجه به نظریه توسعه پایدار، حفاظت از محیط زیست برای نسل های کنونی و آتی ضرورتی اجتناب ناپذیر محسوب می شود. کروم شش ظرفیتی از جمله آلاینده هایی است که موجب آسیب رساندن به محیط زیست آبی و به مخاطره افتادن سلامت انسان ها، حیوانات و گیاهان می شود. هدف از این مطالعه ستنتر نانوذرات Fe_3O_4 و بررسی جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانوذرات ستنتر شده به عنوان یک جاذب می باشد.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی - آزمایشگاهی نانو ذرات به روش هم رسوی شیمیایی ستنتر و به عنوان جاذب جذب کروم (VI) مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین خصوصیات نانوذرات از روش های FTIR، XRD، SEM استفاده شد. تأثیر پارامتر های pH، زمان تماس (VI)، غلظت اولیه کروم (VI)، زمان تماس و غلظت نانوذرات مورد مطالعه قرار گرفت. داده های حاصل با استفاده از مدل های ایزو ترمی لانگمویر و فرون دلیخ تشریح و جهت آنالیز داده ها از نرم افزار Excel استفاده شد.

یافته ها: نتایج آزمایشات نشان داد که نانوذرات از نظر خصوصیات در حد انتظار بودند و بهترین کارایی حذف در ۲ pH، زمان تماس ۱۰ min، دوز جاذب $\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$ ۵۰ و غلظت اولیه کروم (VI) با به دست آمد. الگوی جذب کروم (VI) با مدل فرون دلیخ انطباق بیشتری دارد و فرایند جذب از سیتیک درجه دوم کاذب پیروی می کند.

استنتاج: روش ستنتر هم رسوی شیمیایی با توجه به مصرف انژری کم و زمان کوتاه یک روش مناسب بوده و نانو ذرات Fe_3O_4 ستنتر شده با این روش می توانند به عنوان یک گزینه مناسب جهت جذب کروم (VI) مورد استفاده قرار گیرند.

واژه های کلیدی: نانو ذرات Fe_3O_4 ، کروم شش ظرفیتی، ایزو ترمی، سیتیک

مقدمه

محیط زیستی به چالش و موضوع جهانی تبدیل شده است (۱) امروزه یکی از چالش های عمده پیش روی بشر، تأمین آب سالم برای جمعیت عظیمی از مردم در

با توجه به نظریه توسعه پایدار، حفاظت از محیط زیست برای نسل های کنونی و آتی ضرورتی اجتناب ناپذیر محسوب می شود و از این روست که بحران آلودگی های

E-mail: a.ahmadzadeh@umsha.ac.ir

مؤلف مسئول: عادل احمدزاده - همدان: دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۶/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۱/۱/۱۰ تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۱۲/۵

شیمیایی مصرفی، افزایش غلظت مواد جامد محلول در پساب، هزینه راه اندازی بالا و راندمان پایین اشاره کرد. استفاده از جاذب‌ها در این بین می‌تواند راهکار مناسبی جهت حذف و بی‌خطرسازی محیط‌های حاوی ترکیبات بسیار سمی همچون فاضلاب‌های حاوی کروم شش ظرفیتی باشد. فرآیند جذب به خاطر سادگی و قابل کاربرد بودن و جذب سریع و کارآبی بالا، ارزان قیمت بودن، ظرفیت بالای جذب، قابلیت احیای جاذب، استفاده مجدد از آن و بازیافت فلزات جذب شده در حذف آلاینده‌های مختلفی به کار برده شده است(۱۳). یکی از مهم‌ترین جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خاص خود برای این منظور مورد توجه قرار گرفته‌اند نانو جاذب‌ها هستند. نانو جاذب‌ها می‌توانند از طریق محافظت و اصلاح محیط به عنوان خط مشی قدرتمند برای فناوری‌های قرن ۲۱، باعث افزایش کیفیت محیط زیست شوند. استفاده از فناوری نانو ذرات مغناطیسی برای حل مسائل زیست محیطی در سال‌های اخیر مورد توجه قابل ملاحظه‌ای قرار گرفته است که این امر به سبب اندازه و خواص فیزیکی بی نظیر این مواد می‌باشد. این مواد در زمینه‌های مختلف علوم از قبیل بیوتکنولوژی، مهندسی، بیوپزشکی، محیط زیست و علم مواد کاربردهای فراوانی پیدا کرده‌اند(۱۴-۱۷). یکی از نانوذراتی که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است نانو ذرات عنصر آهن است. عنصر آهن به طور طبیعی دارای سه اکسید همایت، مگنتیت و مگمیت می‌باشد. مگنتیت (Fe₃O₄) از لحاظ مغناطیسی فرو مغناطیسی می‌باشد و در بین فلزات واسطه بیشترین خاصیت مغناطیسی را دارد. این اکسید آهن مشکین‌نگاست. در واقع به علت خاصیت مغناطیسی خیلی زیاد مگنتیت و افزایش این خاصیت برای ذرات یا گستره‌ی شعاعی در حد نانو متر مطالعات بسیار زیادی در زمینه‌ی سنتز و کاربرد این ذرات صورت گرفته است(۱۸). مزایای استفاده از این نانو ذرات شامل سطح به حجم بالا، انجام

سرتاسر جهان می‌باشد. فلزات سنگین از جمله رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که موجب آسیب رساندن به محیط زیست آبی و به مخاطره افتادن سلامت انسان‌ها، حیوانات و گیاهان می‌شوند(۲). آلوده شدن آب به فلزات سنگین در بسیاری از نقاط دنیا منجر به ضرر و زیان‌های زیست محیطی و اقتصادی چشمگیری شده است(۳).

از بین فلزات سنگین، کروم به عنوان آلاینده آب‌های سطحی و معدنی محسوب می‌گردد که بیشتر در اثر فعالیت‌های صنعتی از قبیل صنایع آبکاری، دباغی، نساجی، استخراج معدن، نیروگاه‌های هسته‌ای و عکاسی وارد منابع آب می‌شود(۴، ۵). کروم در آب‌های طبیعی به دو صورت کروم سه ظرفیتی و کروم شش ظرفیتی وجود دارد که دارای اثرات و خطرات زیست محیطی و بهداشتی متفاوتی می‌باشد(۶). کروم سه ظرفیتی در مقادیر جزیی در مواد غذایی وجود دارد و برای متابولیسم انسان، حیوان و گیاهان ضروری است ولی نوع شش ظرفیتی آن بسیار سمی بوده و یک عامل سرطان‌زا، جهش‌زا و تراویث‌زا قوی محسوب و باعث معده درد، استفراغ، اسهال شدید و خونریزی می‌گردد(۷، ۸). کروم شش ظرفیتی غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده و در محیط‌های آبی به صورت محلول می‌باشد، این ترکیب دارای خاصیت تجمع زیستی در محیط است از این رو به میزان زیادی قابلیت تجمع در بدن موجوداتیزende را دارا می‌باشد(۹). با توجه به اهمیت کروم تاکنون روش‌های زیادی جهت حذف کروم شش ظرفیتی مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان به جذب زیستی، تبادل یون، جذب سطحی، احیاء، اسمز معکوس، الکترودیالیز، حذف فتوکاتالیستی با نانو ذرات TiO₂، جذب به کمک نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و Al₂O₃ اشاره نمود(۱۰-۱۲). هر کدام از روش‌های حذف کروم شش ظرفیتی دارای مزایا و معایبی هستند که از معایب آن‌ها می‌توان به مواردی همچون تولید حجم زیاد لجن با محتوای آب باندی زیاد، هزینه بالای مواد

همرسوی شیمیایی سنتز شد و کارایی آن به عنوان جاذب در حذف کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه‌ای که در این مطالعه تجربی- آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت شامل؛ نمک آهن کلرید آهن کلرید شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نمک آهن کلرید چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، محلول آمونیاک ۲۶ درصد (NH_3)، پتاسیم دی کرومات ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)، ۱، ۵-دی فنیل کاربازاید، نیتریک اسید غلیظ (HNO_3) می‌باشد که تماماً از شرکت مرک خریداری شده‌اند.

سنتز نانو ذرات Fe_3O_4

نانو ذرات Fe_3O_4 به روش همرسوی شیمیایی در راکتور شیشه‌ای سه دهانه به حجم ۵۰۰ mlit تهیه شد. جهت سنتز ابتدا g ۸/۴۸ از نمک $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۲/۲۵g از نمک $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به آب قطره داخل راکتور اضافه و مخلوط حاصل کاملاً هم زده شد سپس این محلول به مدت ۳۰ دقیقه با عبور گاز نیتروژن، اکسیژن‌زدایی گردید و به صورت موازی، ۲۰ mlit محلول آمونیاک (۱/۵ M) به یک بشر منقل و نیز به مدت ۱۵ دقیقه اکسیژن‌زدایی شد. سپس محلول تهیه شده در مدت ۳۰ دقیقه، تحت اتمسفری از گاز نیتروژن و با هم زدن شدید توسط یک همزن مکانیکی با دور یکنواخت (۱۰۰۰ rpm) به محلول داخل راکتور اضافه گردید. در طول این فرآیند، دمای محلول همواره در ۸۰° نگه داشته شد و گاز نیتروژن نیز برای جلوگیری از ورود اکسیژن به طور پیوسته داخل محلول دمیده شد. بعد از پایان واکنش، رسوب نانو ذرات Fe_3O_4 توسط یک آهنربا از محیط واکنش جدا گردیده و چهار مرتبه با آب قطره شستشو داده شد. آب قطره مورد نیاز برای شستشو به مدت نیم ساعت با نیتروژن اکسیژن‌زدایی گردید. در نهایت نانو ذرات به دست آمده در شرایط خلاء خشک شد (۲۳).

سریع واکنش جذب، جداسازی آسان و سریع توسط میدان مغناطیسی خارجی و امکان تولید به مقدار زیاد با استفاده از روش همرسوی می‌باشد (۱۹). در طول دهه گذشته بیشترین تلاش‌ها اختصاص به توسعه روش‌هایی دارد که منجر به تولید نانو ذراتی با شکل قابل کنترل، پایدار و گستره‌ی توزیع ذرات باریک می‌شود. از روش‌هایی همچون روش همرسوی، میکروامولسیون، تجزیه حرارتی، هیدرورترمال، سونولیز، ماکروویو، ترسیب شیمیایی بخار، تخلیه قوس، پیرولیزیزری، سوزاندن و بازپخت در سنتز نانو ذرات مغناطیسی استفاده شده است (۲۰). همرسوی شیمیایی یکی از روش‌های سنتز نانو ذرات مغناطیسی از محلول‌های آبی نمک‌های فلزی می‌باشد. این سنتز با افزایش باز، تحت اتمسفر خنثی در دمای اتاق یا در دماهای بالا صورت می‌گیرد. نانو ذرات اکسیدهای آهن و فریت‌ها معمولاً در محیط‌های آبی که واکنش شیمیایی آن‌ها می‌تواند به صورت واکنش ۱ نوشته شود، تشکیل می‌گردد:

$$\text{M}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \xrightarrow{\quad} \text{M}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$$

که M می‌تواند MFe_2O_4 در گستره $\left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}\right)$ بین ۱/۱۴ و ۲:۱ pH در محیط فاقد اکسیژن مورد انتظار است (۲۱). یکی از پرکاربردترین نانو ذرات یک h با این روش سنتز می‌شود، Fe_3O_4 یا مگنتیت می‌باشد. Fe_3O_4 چندان پایدار نیست و در مقابل اکسید شدن حساس می‌باشد و در حضور اکسیژن تبدیل به مقیمت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) می‌شود (۲۲). در مجموع به دلیل سادگی روش سنتز و نیز به کارگیری دما و زمان کوتاه‌تر، روش همرسوی نسبت به روش‌های سنتز دیگر همچون روش‌های هیدرورترمال و تجزیه حرارتی دارای ارجحیت است. به علاوه حلال مورد استفاده در این روش (آب) مشکل زیست محیطی نداشته و راندمان واکنش نیز بالا می‌باشد و امکان تولید نانو ذرات در مقیاس بالا وجود دارد (۲۰). با توجه به مطالب فوق در این مطالعه نانو ذرات Fe_3O_4 به روش

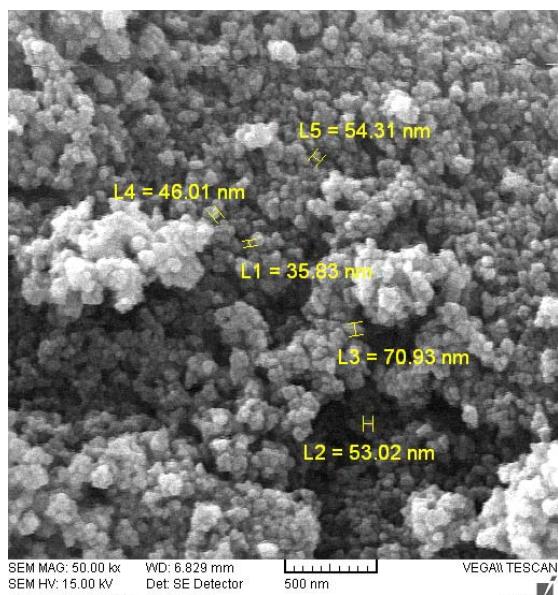
$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

در این رابطه R: راندمان حذف (درصد)

یافته‌ها

خصوصیات نانو ذرات Fe₃O₄

تعیین خصوصیات نانو ذرات Fe₃O₄ با استفاده از دستگاه‌های مختلف صورت پذیرفت به این صورت که جهت مطالعه شکل، متوسط قطر دانه‌ها و جزئیات سطح نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی رویشی (scanning electron microscopy) استفاده شد که در تصویر شماره ۱-الف نشان داده شده است. ساختار کریستالی نانو ذرات که در نمودار شماره ۱-ب نمایش داده شده است با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction) مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت از طیف سنجی مادون قرمز (Fourier transform infrared spectroscopy) بررسی گروه‌های عاملی روی سطح نانو ذرات قبل و بعد از فرایند جذب استفاده شد که در نمودار شماره ۱-ت به آن اشاره شده است.



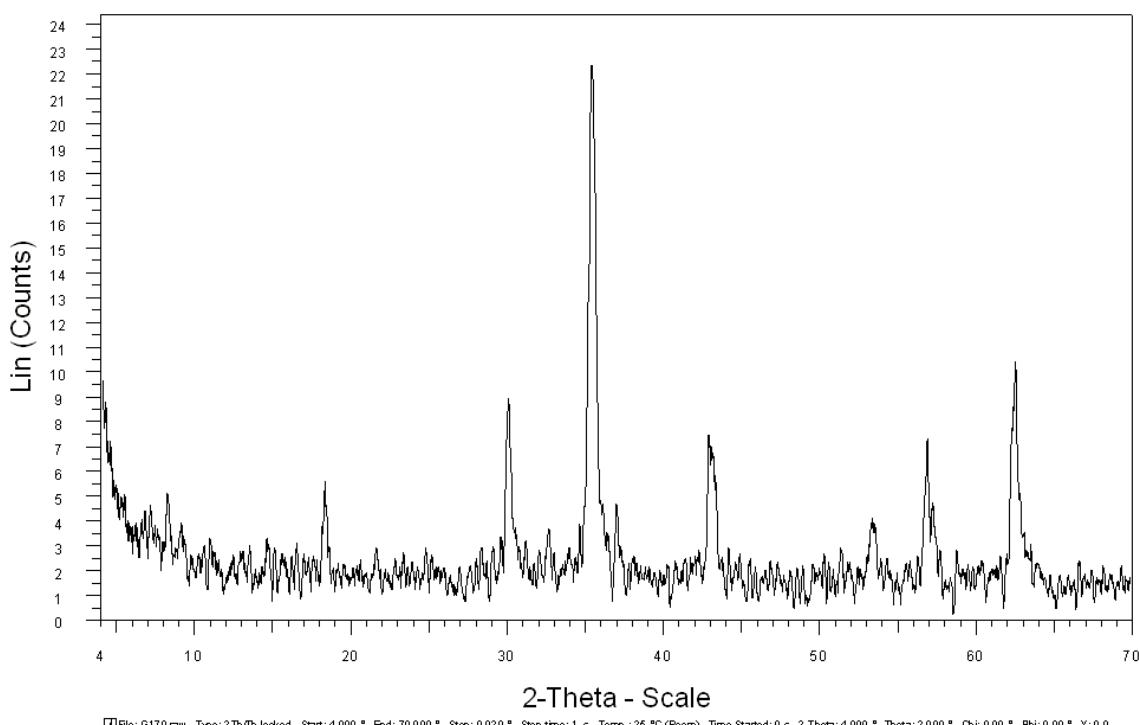
تصویر شماره ۱-الف: تصویر SEM نانو ذرات Fe₃O₄

آزمایشات جذب

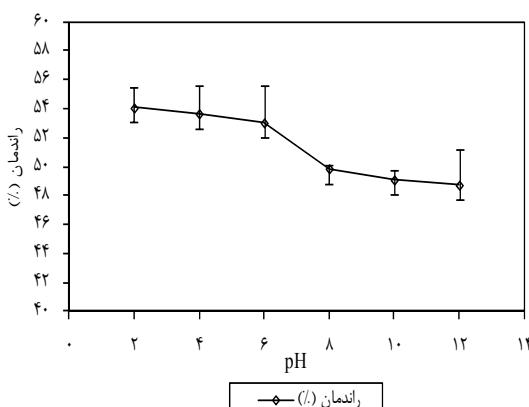
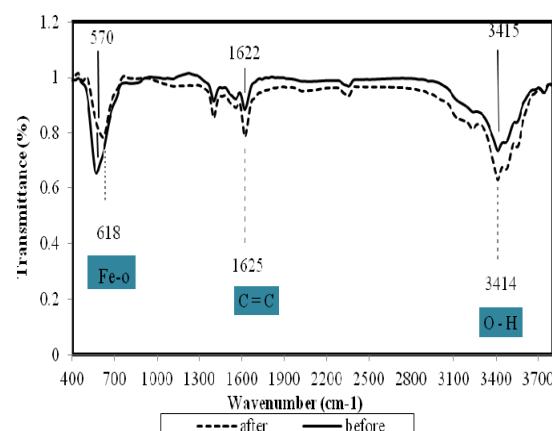
بررسی جذب کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذرات Fe₃O₄ در یک سیستم ناپیوسته در دمای آزمایشگاه و بر روی نمونه‌های سنتیک صورت گرفت. جهت انجام آزمایش ابتدا محلول ۱ گرم بر لیتر K₂Cr₂O₇ تهیه و سپس رقت‌های مختلفی از کروم به دست آمد. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش بر اساس مطالعات صورت گرفته و کارهای مشابه شامل مقدار اولیه نانو ذرات Fe₃O₄ ($\frac{\text{g}}{\text{lit}}$) ۰/۵، ۱، ۰/۷۵، ۲، ۱/۵ و ۲/۵، زمان واکنش (min) ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰، pH (۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲) و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ($\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$) ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ می‌باشند. بعد از انجام هر آزمایش توسط یک میدان مغناطیسی خارجی اقدام به جداسازی نانو ذرات نموده و غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی مطابق روش پیشنهادی B-3500 Cr (z-pen) در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر شیمادزو ۱۷۰ (z-pen) در این پژوهش گزارش شده است. برای تعیین آنها در این پژوهش گزارش شده است. برای تعیین pH_{zpc} نانو ذرات Fe₃O₄ نیز محلول g/۰ نانو ذرات در حجم ۳۰ mL نمک طعام ۰/۰۱ مولار در مقادیر اولیه (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲) تهیه و به مدت ۲۴ ساعت شیک گردید و نهایتاً pH ثانویه محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل 375 Ion Sense در ضمن Ion Sense 375 در این پژوهش جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف کروم شش ظرفیتی به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شد (۲۵).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

در این رابطه، q_e ظرفیت جذب، C₀ غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ($\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$)، C_e غلظت تعادلی کروم شش ظرفیتی ($\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$), V حجم مایع در داخل راکتور (lit) و m جرم جاذب (g) می‌باشد.

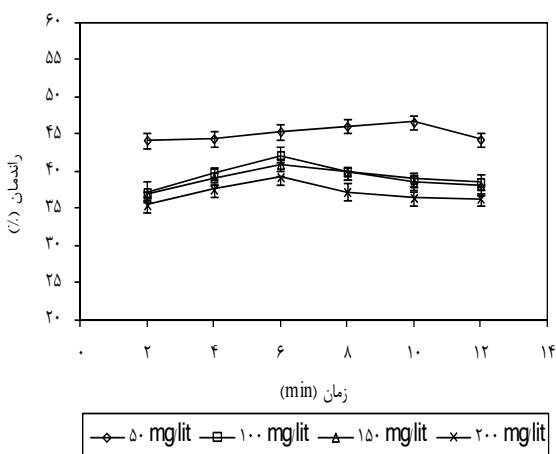
نمودار شماره ۱-ب: الگوی XRD نانو ذرات Fe_3O_4

۱۰ min، سرعت همزنی ۱۶۰ rpm و دمای ۲۵°C مورد بررسی قرار داده شد. همان‌طوری که در نمودار شماره ۲ هم نشان داده شده در این محدوده pH، بالاترین میزان جذب در pH برابر با ۲ و کمترین میزان جذب هم در pH = ۱۲ صورت گرفته است. همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهند با افزایش pH راندمان جذب کاهش می‌یابد.

نمودار شماره ۲-الف: تأثیر pH بر کارایی نانو ذرات Fe_3O_4 در حذف کروم (VI)نمودار شماره ۱-پ: طیف FT-IR نانو ذرات Fe_3O_4 قبل و بعد از فرایند جذب

تأثیر pH

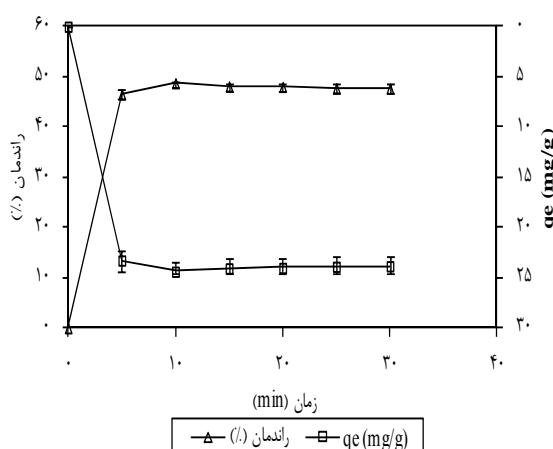
اثر pH در نمودار شماره ۲-الف نشان داده شده است. تأثیر pH بر روی جذب کروم شش ظرفیتی با تغییر در pH (۲-۱۲) در غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی 5 mg lit^{-1} ، غلظت اولیه نانو ذرات 1 g lit^{-1} ، زمان تماس



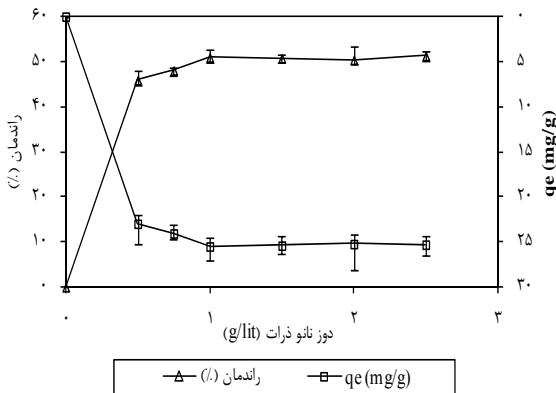
نمودار شماره ۲-پ: تاثیر غلظت اولیه کروم بر کارایی نانوذرات در حذف کروم (VI) Fe₃O₄

تأثیر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر روی جذب کروم شش ظرفیتی در نمودار شماره ۲-ب نشان داده شده است. تأثیر زمان تماس در مطالعه حاضر با تغییر زمان تماس از ۵ min تا ۳۰ min در pH=۲، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۵۰ mg/L، سرعت همزنی ۱۶۰ rpm و دمای ۲۵°C مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نتایج به دست آمده مشاهده می شود که بیشترین میزان جذب در زمان ۱۰ min صورت می گیرد و بعد از این زمان میزان جذب تغییر چندانی نداشته است.



نمودار شماره ۲-ب: تاثیر زمان تماس بر کارایی نانوذرات Fe₃O₄ در حذف کروم (VI)



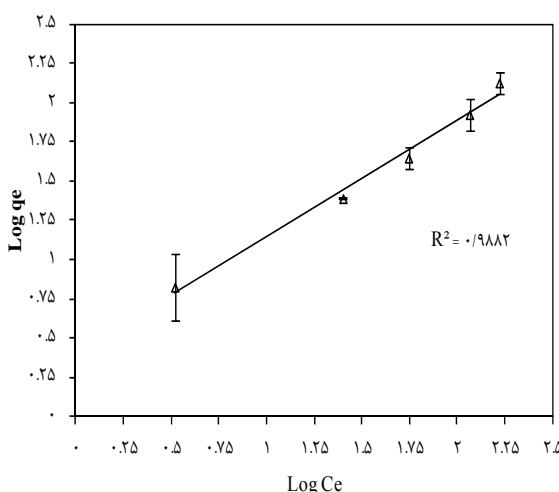
نمودار شماره ۲-ت: تاثیر دوز نانوذرات بر کارایی نانوذرات در حذف کروم (VI) Fe₃O₄

تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی اثر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر میزان جذب در چهار غلظت مختلف بررسی شد. محلول ها با غلظت اولیه نانوذرات ۱، ۵۰، ۱۵۰، ۲۰۰ mg/L، ساخته شد و در pH=۲، غلظت همزنی ۱۶۰ rpm و دمای ۲۵°C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله در نمودار شماره ۲-پ نشان داده شده است که کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت کروم را بیان می کند.

نتایج به دست آمده در این مرحله در جدول شماره ۱ و نمودار شماره ۳ شان داده شده است و نتایج حاصله بیانگر این مطلب است که الگوی جذب کروم (VI) با مدل فروندلیخ انطباق بیشتری دارد.

مطالعات سیتیک جذب

سیتیک‌های جذب اطلاعات با ارزشی در مورد مسیر واکنش و مکانیسم واکنش‌ها ارائه می‌دهند (۲۷). جهت بررسی سیتیک جذب کروم بر روی نانوذرات Fe_3O_4 و تعیین ثابت‌های جذب سطحی از معادلات سیتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. ابتدا محلول‌های کروم در غلظت‌های $200 \frac{\text{mg}}{\text{lit}}$ و $50 \frac{\text{mg}}{\text{lit}}$ ، $100 \frac{\text{mg}}{\text{lit}}$ ، $150 \frac{\text{mg}}{\text{lit}}$ و با $1 \frac{\text{g}}{\text{lit}}$ نانوذرات در pH اولیه ۲، دمای 25°C و سرعت همزنی 160 rpm تماس داده شد و در زمان‌های $2, 4, 6, 8, 10, 12$ دقیقه از سیستم نمونه برداشت شد و مورد بررسی سیتیک جذب قرار گرفت.



نمودار شماره ۳: نمودار $\log (q_e)$ به صورت تابعی از $\log (C_e)$ براساس مدل فروندلیخ

بررسی ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب سطحی به لحاظ طراحی فرآیندهای جذب و تعیین ظرفیت جذب جاذب دارای اهمیت خاصی هستند. مدل‌های ایزوترمی متفاوتی وجود دارد ولی دو نوع آن که کاربرد بیشتری دارد و در اکثر مطالعات مورد استفاده قرار می‌گیرد مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ می‌باشد (۲۶).

آزمایش‌ها در پنج غلظت مختلف کروم شش ظرفیتی ($\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$) $(300, 200, 100, 50, 10)$ و پارامترهای دیگر (دمای 25°C ، سرعت همزنی 160 rpm و غلظت نانوذرات برابر با $1 \frac{\text{g}}{\text{lit}}$) و در زمان همزنی ۳ ساعت انجام شد و نتایج با مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ تطبیق داده شد. معادلات این ایزوترم‌ها به صورت روابط ۵-۳ می‌باشد.

$$(1) \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{mb}} + \frac{1}{q_m} C_e$$

q_e : میزان ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب بر حسب $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ، q_{mb} : ظرفیت جذب، b : ثابت لانگمویر، $\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$: غلظت ماده جذب شده در زمان معین بر حسب R_L نیز پارامتر بدون بعدی است که طبق رابطه ۴ محاسبه می‌گردد. این پارامتر نوع فرایند جذب را نشان می‌دهد و چنان‌چه $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 1$ جذب خطی، $R_L < 1$ جذب مطلوب و $R_L = 0$ جذب برگشت‌ناپذیر می‌باشد (۲۶).

$$(2) R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)}$$

معادله خطی ایزوترم فروندلیخ به صورت رابطه ۵ است؛

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e)$$

و n : ثابت‌های فروندلیخ.

جدول شماره ۱: ضرایب همبستگی و ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیخ

ایزوترم فروندلیخ			ایزوترم لانگمویر			
$K_f \left(\frac{\text{lit}}{\text{mg}} \right)$	n	R^2	$Q_{\max} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	$b \left(\frac{\text{lit}}{\text{mg}} \right)$	R_L	R^2
۲/۵	۱/۳۴	۰/۹۸۸۲	۲۶۳/۱۵	۰/۰۰۵	۰/۴-۰/۹۵	۰/۵۲۱۳

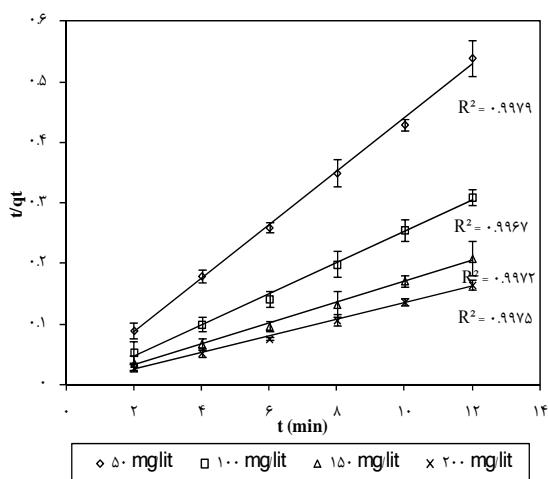
دارای ساختار کروی، سطحی هموزن و توزیع اندازه باریک می‌باشند. همان‌طور که در شکل هم مشاهده می‌شود اندازه قطر نانو ذرات در محدوده nm ۸۰-۳۰ حاصل شده است و در محدوده متوسط در حدود ۵۲ nm حاصل شده است و در محدوده مورد انتظار است.

آنالیز پراش پرتو X

الگوی پراش XRD برای زوایای پراش 2θ از 4° تا 70° ، همان‌طوری که در شکل مشاهده می‌شود هشت پیک که معرف نانو ذرات تولیدی می‌باشند، دیده می‌شود. این پیک‌ها نشان‌دهنده صفحات کریستالی هستند که به ترتیب در زوایای $62/52^{\circ}$ ، $56/92^{\circ}$ ، $53/43^{\circ}$ ، $35/37^{\circ}$ ، $41/43^{\circ}$ ، $26/07^{\circ}$ ، $35/41^{\circ}$ و $18/30^{\circ}$ ایجاد شده‌اند. پیک‌های مورد نظر با کارت JCPDS که برای نانو ذرات Fe₃O₄ (۱۹-۰۶۲۹) می‌باشد، مطابقت داشتند و نتایج حاصله نشان داد که نانو ذرات سنتز شده دارای ساختار مکعبی کریستالی می‌باشند. اندازه کریستال‌ها هم که در نمودار شماره ۱-پ نشان داده شده است با استفاده از پیک زاویه $35/41^{\circ}$ و به کمک نرم افزار XPowder در حدود ۱۳ nm به دست آمد.

بررسی گروه‌های عاملی سطح نانو ذرات طیف‌های FT-IR حاصل از نانو ذرات Fe₃O₄ قبل و بعد از فرایند جذب در گستره 4000cm^{-1} تا 400cm^{-1} تهیه شد و بیانگر این است که در این طیف‌ها گروه‌های عاملی در فرکانس 570 cm^{-1} مربوط به ایجاد باند Fe-O می‌باشد که بعد از فرآیند جذب به فرکانس 610 cm^{-1} جا به جا شده است. فرکانس 1622 cm^{-1} مربوط به باند

در صورتی که فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه اول پیروی کند بیانگر این است که جذب آلاینده بر روی جاذب از نوع جذب فیزیکی است و در صورتی که از مدل سینتیک شبه درجه دوم تعیت کند نشان‌دهنده این است که جذب از نوع شیمیابی می‌باشد. نتایج حاصل از این مرحله در نمودار شماره ۴ و جدول شماره ۲ نشان داده شده است. و این نتایج بیانگر این است که فرایند جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانو ذرات Fe₃O₄ از سینتیک درجه دو کاذب تعیت می‌کند.



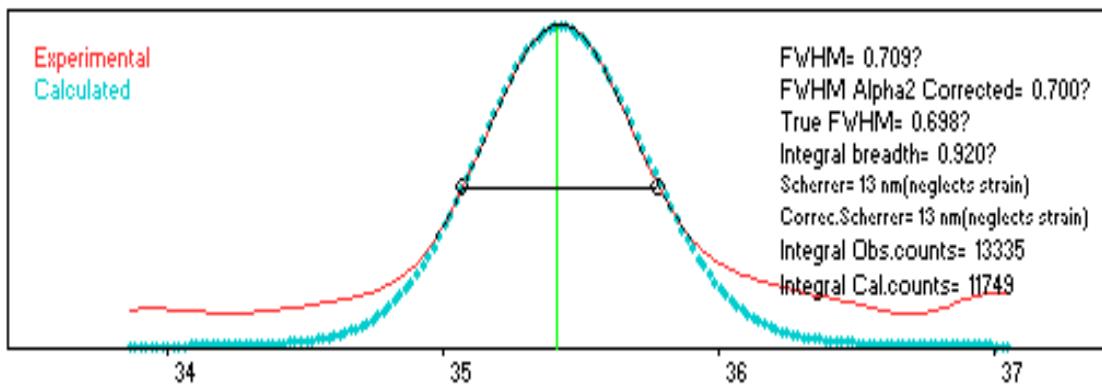
نمودار شماره ۴: سینتیک شبه درجه دوم برای جذب کروم (VI) به وسیله نانو ذرات Fe₃O₄

بحث

اندازه و مرفولوژی نانو ذرات Fe₃O₄ تصویر تهیه شده از نانو ذرات سنتز شده به روش هم‌رسوبی شیمیابی که توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی گرفته شده، نشان داد که نانو ذرات تولیدی

جدول شماره ۲: پارامترهای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم

سینتیک شبه درجه دو				سینتیک شبه درجه یک				
R ²	h ₂ ($\frac{\text{mg}}{\text{g}\cdot\text{min}}$)	q _e cal ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$)	K ₂ ($\frac{\text{g}}{\text{mg}\cdot\text{min}}$)	R ²	h ₁ ($\frac{\text{mg}}{\text{g}\cdot\text{min}}$)	q _e cal ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$)	K ₁ (min^{-1})	C ₀ ($\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$)
0.9979	۱۴۲۳/۵۸	۲۲/۹۷	۲/۷۷	0.9979	۰/۱۷۹	۲/۴۳	۰/۰۳	۵۰
0.9967	۲۶۷/۲۸	۳۸/۷۵	۰/۱۷۸	0.9967	-۰/۰۰۲	-۰/۰۰۶۵	-۰/۰۰۱۴	۱۰۰
0.9972	۴۷۴/۳۴	۵۷/۸۰	۰/۱۴۲	0.9972	۰/۰۰۳۶	۰/۰۳۴	۸/۸۲	۱۵۰
0.9975	۳۹۹/۰۳	۷۷/۴۶	۰/۰۷۶	0.9975	۰/۰۰۶۷	-۰/۰۶	-۰/۰۰۶۶	۲۰۰

نمودار شماره ۱- پ: اندازه کریستال-های نانو ذرات Fe_3O_4

می شود و نیروی دفع الکترواستاتیک بین بار منفی سطح نانو ذرات و بار منفی آنیون‌های غالب کروم (CrO_4^{2-}) موجب کاهش جذب کروم بر روی نانو ذرات می شود. این نتایج با یافته‌های Saikia و همکاران در سال ۲۰۱۱ و Ahmad و همکاران در سال ۲۰۱۲ همخوانی دارد (۲۸، ۲۹).

تأثیر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر کارایی فرایند جذب نشان داد که با افزایش زمان تماس کارایی فرایند جذب بهتر شده و حالت افزایشی دارد و جذب بخش قابل توجهی از آلاینده خیلی سریع و در ۱۰ دقیقه اول اتفاق می‌افتد و پس از آن به یک مقدار ثابتی می‌رسد و افزایش زمان تماس تأثیری در میزان جذب کروم ندارد. جذب سریع کروم شش ظرفیتی بر روی نانو ذرات Fe_3O_4 را می‌توان به جذب بر روی سطح خارجی نسبت داد که این نوع جذب با جذب در داخل خلل و فرج متفاوت است و با توجه به این که دسترسی به سایت‌های جذب مشخص بر روی سطح خارجی برای آلاینده راحت‌تر است در نتیجه سریعاً به نقطه تعادل می‌رسد. نتایج این مرحله با مطالعه Jing Hu و همکاران که در سال ۲۰۰۵ برای جذب کروم از نانو ذرات مگهமایت استفاده کرده بوده مطابقت دارد (۳۰).

جذب $\text{C}=\text{C}$ است که بعد از جذب کروم با کمی جا به جایی به فرکانس 1625 cm^{-1} منتقل شده است. در فرکانس 3415 cm^{-1} نیز باند جذب $\text{O}-\text{H}$ مربوط به آب با جا به جایی به فرکانس 3414 cm^{-1} بعد از فرایند جذب مشاهده می‌شود. نتایج FT-IR حضور اندھای $\text{Fe}-\text{O}$ و جذب کروم بر روی نانو ذرات را تأیید می‌کند.

pH

مطالعه بررسی اثر pH نشان می‌دهد که راندمان جذب کروم بر روی نانو ذرات با افزایش pH کاهش چشمگیری دارد و بهترین راندمان جذب در $\text{pH} = 2$ حاصل شده است. دلیل این تغییرات را به این صورت می‌توان توصیف نمود که با توجه به این که نقطه pH_{zpc} برای نانو ذرات Fe_3O_4 طی آزمایشات مربوطه تقریباً $6/2$ به دست آمد و بار سطحی نانو ذرات در این نقطه خشی است لذا در نقاط زیر نقطه pH_{zpc} سطوح نانو ذرات دارای بار مثبت می‌شود و در این نقاط آنیون‌های غالب کروم شش ظرفیتی به صورت $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و HCrO_4^- حضور دارند بنابراین نیروی جذب الکترواستاتیک بین بار مثبت سطح نانو ذرات و بار منفی آنیون‌های کروم افزایش می‌یابد. در نقاط بالای نقطه pH_{zpc} سطوح نانو ذرات دارای بار منفی

از شدت جذب می‌باشد و چنان چه این مقدار در محدوده ۱-۱۰ باشد مدل ایزووترمی از نظر ریاضی مطلوب می‌باشد و با توجه به مقدار n به دست آمده می‌توان بیان کرد که جذب کروم بر روی نانو ذرات مطلوب است. علاوه بر ضریب n پارامتر R_L به دست آمده در این مطالعه در حدود ۰/۴۰-۰/۹ می‌باشد که کوچک‌تر از ۱ بوده و نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب کروم بر روی نانو ذرات سنتز شده می‌باشد. در این مطالعه حداکثر مقدار جذب $\frac{mg}{g} = 263/15$ به دست آمد که نشان‌دهنده ظرفیت بالای نانو ذرات Fe₃O₄ جهت جذب کروم شش ظرفیتی است.

بررسی مدل‌های سینتیکی

بررسی ضرایب همبستگی، ثابت سرعت و محاسبه‌ای نشان داد که سنتیک درجه دو کاذب بهتر از سنتیک درجه یک کاذب، جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانو ذرات سنتز شده را بیان می‌کند. بنابراین نتیجه می‌گیریم که جذب کروم بر روی نانو ذرات از نوع جذب شیمیایی است.

در پایان می‌توان نتیجه گیری کرد که نانو ذرات Fe₃O₄ در مقابل هوا اکسید می‌شوند بنابراین به دلیل در گیر شدن گروه‌های عاملی روی سطح نانو ذرات با اکسیژن موجود در محیط آبی، راندمان تحت تأثیر قرار گرفته و کاهش می‌یابد لذا اگر نانو ذرات مورد نظر با یک اصلاح کننده در مقابل اکسید شدن محافظت شوند، راندمان بهبود می‌یابد. این نکته نیز قابل توجه است که راندمان به دست آمده در غلظت‌های بالای آلاینده بوده و در غلظت‌های کم راندمان بیشتر خواهد بود. نانو ذرات Fe₃O₄ خیلی سریع و به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی قابل جداسازی هستند بنابراین در صورت احیای این نانو جاذب می‌توان این نانو ذرات را به عنوان یک گزینه مناسب جهت جذب کروم شش ظرفیتی در مقیاس کوچک به صورت کاربردی مورد استفاده قرار داد.

تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی

با توجه به نمودار، غلظت اولیه کروم با راندمان جذب نسبت معکوس دارد و با افزایش غلظت اولیه راندمان کاهش یافته است. این پدیده به این دلیل است که در غلظت‌های کم نسبت سطح قابل دسترس به غلظت اولیه کروم بالا است بنابراین راندمان جذب کروم نیز افزایش یافته است. در مورد غلظت‌های زیاد بر عکس، چون این نسبت کاهش یافته لذا راندمان جذب هم به تبع آن کاهش یافته است. نتایج به دست آمده با مطالعه‌ای که توسط Monika و همکاران بر روی جذب کروم شش ظرفیتی با جاذب‌های کربن دار تهیه شده از ضایعات زیستی انجام شده است، مطابقت دارد (۳۱).

تأثیر غلظت اولیه نانو ذرات

حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه نانو ذرات تا یک غلظت بهینه افزایش یافته و در یک راندمان ثابت باقی مانده است. افزایش غلظت نانو ذرات مساحت سطح بزرگ‌تر یا سایت‌های جذب بیشتری را برای یک غلظت ثابت کروم تا یک راندمان بهینه را فراهم کرده است ولی بعد از راندمان بهینه غلظت نانو ذرات بیش از اندازه بود و تأثیری بر روی جذب کروم نداشته است. نتایج حاصله با مطالعات Yanmei و همکاران مطابقت دارد (۳۲).

بررسی ایزووترم‌های جذب

در این مطالعه جهت بررسی تعادل جذب کروم شش ظرفیتی بر روی نانو ذرات Fe₃O₄ از مدل‌های ایزووترمی لانگمویر و فرونالیخ استفاده شد. بررسی نتایج به دست آمده و مقایسه ضرایب همبستگی منحنی‌های این دو مدل جذب نشان می‌دهد که جذب کروم بر روی نانو ذرات Fe₃O₄ از مدل جذب چند لایه‌ای فرونالیخ تبعیت می‌کند ($R^2 = 0/۹۸۸۲$). مقادیر ضرایب k و n با توجه به منحنی و معادله مربوطه به ترتیب $2/5$ و $۱/۴۳$ به دست آمد. مقدار ضریب n مقیاسی

همدان به لحاظ حمایت مالی از این مطالعه که منتج از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد می‌باشد، سپاسگزاری می‌گردد.

سپاسگزاری

به این وسیله از معاونت تحقیقات و فن آوری و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی

References

- Kupusovic T, Midzic S, Silajdzic I, Bjelavac J. Cleaner production measures in small-scale slaughterhouse industry - case study in Bosnia and Herzegovina. *J Clean Prod.* 2007; 15(4): 378-83.
- Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL. Electrocoagulation (EC) - science and applications. *J Hazard Mater.* 2001; 84(1): 29-41.
- Kohler SJ, Cubillas P, Rodriguez-Blanco JD, Bauer C, Prieto M. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations. *Environ Sci Technol.* 2007;41(1):112-8.
- Suksabye P, Nakajima A, Thiravetyan P, Baba Y, Nakbanpote W. Mechanism of Cr(VI) adsorption by coir pith studied by ESR and adsorption kinetic. *J Hazard Mater.* 2009;161(2-3):1103-8.
- Wang XS, Li ZZ, Tao SR. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *J Environ Manage.* 2009; 90(2):721-9.
- Bhaumik M, Maity A, Srinivasu VV, Onyango MS. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe(3)O(4) magnetic nanocomposite. *J Hazard Mater.* 2011; 190(1-3): 381-90.
- Cummings DE, Fendorf S, Singh N, Sani RK, Peyton BM, Magnuson TS. Reduction of Cr (VI) under acidic conditions by the facultative Fe (III)-reducing bacterium Acidiphilium cryptum. *Environ Sci Technol.* 2007; 41(1):146-52.
- Cheung KH, Gu JD. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *Int Biodeter Biodegr.* 2007;59(1):8-15.
- Arslan G, Pehlivan E. Uptake of Cr³⁺ from aqueous solution by lignite-based humic acids. *Bioresource Technol.* 2008; 99(16): 7597-605.
- Rengaraj S, Joo CK, Kim Y, Yi J. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *J Hazard Mater.* 2003; 102(2-3): 257-75.
- Gupta VK, Rastogi A, Nayak A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *J Colloid Interf Sci.* 2010;342(1):135-41.
- Shirzad Siboni M, Samadi M. T, Rahmani A.R, Khataee A.R, Bordbar M, Samarghandi M.R. Photocatalytic Removal of Hexavalet Chromium and Divalent Nickel fromAqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Health & Environ.* 2010;3(3):262-9.
- Matheickal JT, Yu QM. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae

- Ecklonia radiata. Water Science and Technology. 1996; 34(9):1-7.
14. Yang HH, Zhang SQ, Chen XL, Zhuang ZX, Xu JG, Wang XR. Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations. Anal Chem. 2004;76(5):1316-21
15. Zhang Y, Kohler N, Zhang MQ. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. Biomaterials. 2002;23(7):1553-61
16. Shen HB, Hu M, Yang ZN, Wang C, Zhu LZ. Polymerase chain reaction of Au nanoparticle-bound primers. Chinese Sci Bull. 2005;50(18):2016-20
17. Leun D, Sengupta AK. Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations. Environ Sci Technol. 2000;34(15):3276-82
18. Teja AS, Koh PY. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Prog Cryst Growth Ch. 2009; 55(1-2): 22-45
19. Borai E, El-Sofany E, Morcos T. Development and optimization of magnetic technologies based processes for removal of some toxic heavy metals. Adsorption. 2007; 13(2):95-104.
20. Faraji M, Yamini Y, Rezaee M. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications. J Iran Chem Soc. 2010; 7(1): 1-37
21. Iida H, Takayanagi K, Nakanishi T, Osaka T. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. J Colloid Interf Sci. 2007;314(1):274-80
22. Lu AH, Salabas EL, Schuth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. Angew Chem Int Edit. 2007; 46(8): 1222-44.
23. Faraji M, Yamini Y, Tahmasebi E, Saleh A, Nourmohammadian F. Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetite Nanoparticles as Highly Efficient Adsorbent for Rapid Removal of Reactive Dyes from the Textile Companies' Wastewaters. J Iran Chem Soc. 2010; 7: S130-S44.
24. Greenberg AEC, L. S. 2007. Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA and WER, USA
25. Han XL, Wang W, Ma XJ. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chem Eng J. 2011;171(1):1-8
26. Duranoglu D, Trochimczuk AW, Beker U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption on to activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. Chem Eng J. 2012;187:193-202
27. Al-Othman ZA, Ali R, Naushad M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Chem Eng J. 2012; 184: 238-47.
28. Saikia J, Saha B, Das G. Efficient removal of chromate and arsenate from individual and mixed system by malachite nanoparticles. J Hazard Mater. 2011; 186(1): 575-82
29. Albadarin AB, Mangwandi C, Al-Muhtaseb AH, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MNM. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. Chem Eng J 2012; 179: 193-202.



30. Hu J, Chen GH, Lo IMC. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* 2005; 39(18):4528-36.
31. Jain M, Garg VK, Kadirvelu K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass. *J Environ Manage.* 2010;91(4):949-57
32. Zhou YM, Jin QA, Zhu TW, Akama YF. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by cellulose modified with beta-CD and quaternary ammonium groups. *J Hazard Mater.* 2011;187(1-3):303-10