

کاربرد پودر نانو- Al_2O_3 در حذف $Cr(VI)$ از محلول‌های آبی

انور اسدی^۱، بهزاد هیبیتی^۱، محمد هادی دهقانی^۲، حسن امینی^۱، حافظ گلستانی فر^{۳*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

* نویسنده مسئول: تلفن: ۰۹۱۷۱۴۳۹۴۶۳ فکس: ۰۲۱۶۶۴۱۹۹۸۴ ایمیل: hafezgolstani@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی ناشی از فلزات سنگین در حال حاضر یکی از جدی‌ترین مشکلات محیط زیست می‌باشد. استفاده‌های گسترده از $Cr(VI)$ باعث تخلیه مقادیر زیادی پساب حاوی این آلاینده به محیط زیست می‌گردد که باید تصفیه گردد. هدف از این پژوهش بررسی کارایی نانو ذرات آلومینا در حذف $Cr(VI)$ از محلول‌های آبی و تعیین ایزوترم‌های جذب می‌باشد.

روش کار: مطالعه مورد نظر یک مطالعه بنیادی- کاربردی است که به‌صورت ناپیوسته و در شرایط آزمایشگاهی (دمای $25^{\circ}C$) انجام گرفت. ساختار نانو ذرات آلومنیوم با تکنیک پراکنش پرتو ایکس TEM مشخص گردید. غلظت باقی‌مانده کروم به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج 540 نانومتر اندازه‌گیری شد. تاثیر پارامترهای مختلفی از جمله دوز اولیه Al_2O_3 (2 - 5 gr/l)، زمان تماس (5 تا 90 دقیقه) و pH (3 ، 5 ، 7 ، 9) بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که کارایی حذف $Cr(VI)$ با افزایش زمان تماس افزایش یافته و همچنین با افزایش pH راندمان حذف بیشتر شده و pH بهینه 5 می‌باشد و از نقطه 5 به بعد راندمان کاهش می‌یابد. در این تحقیق مقدار q_m (mg/g) برای هر گرم از جاذب نانو ذرات آلومینا $3/3$ به‌دست آمد. علاوه بر این سنتیک جذب $Cr(VI)$ از مدل سنتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کرد که با معادله ایزوترم فروندلیخ ($R^2 > 0/992$) متناسب بود.

نتیجه‌گیری: به طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که می‌توان از نانو ذرات آلومینا به عنوان جاذب موثر در جهت حذف $Cr(VI)$ استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات آلومینا، کروم شش ظرفیتی، ایزوترم‌های جذب، مطالعات سنتیک، فلزات سنگین

پذیرش: ۹۰/۹/۲

دریافت: ۹۰/۶/۲۷

مقدمه

کرومات^۲ و هیدروژن کرومات^۳ در pH های مختلف می‌دهد [۱،۲]. $Cr(IV)$ معمولاً در پساب‌های صنایع آبکاری، دباغی پوست، ذوب کرومیت، الکترونیک، پیگمانت و دیگر صنایع شیمیایی وجود دارد [۳-۱]. استفاده‌های گسترده از کروم باعث تخلیه مقادیر زیادی پساب حاوی این آلاینده به محیط زیست

کروم در دو حالت معمول اکسیداسیون، $Cr(IV)$ و $Cr(III)$ در طبیعت وجود دارد. کروم شش ظرفیتی برای بیشتر میکروارگانیسم‌ها (در غلظت‌های بالاتر از $0/5$ mg/L) سمی و در حیوانات سرطان‌زا بوده و باعث تحریک و خوردگی پوست در انسان می‌گردد. کروم شش ظرفیتی در آب خیلی محلول است و تشکیل آنیون‌های دو ظرفیتی مثل کرومات^۱، دی

2. $Cr_2O_7^{2-}$
3. $HCrO_4^-$

1. CrO_4^{2-}

واکنش‌پذیری بالا، ساخت در محل و پتانسیل بالای استفاده در تصفیه آب می‌باشد [۱۴]. رفتی و همکاران در سال ۱۳۸۸ در مطالعه‌ای تحت عنوان کاهش کروم ۶ ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از رزین نانو ذرات آهن، به این نتیجه رسیدند رزین نانو ذرات آهن به عنوان گزینه مناسب برای کاهش کروم از محلول‌های آبی می‌باشد [۱۵]. مطالعه انجام‌شده توسط افخمی و همکاران در سال ۲۰۱۰ تحت عنوان حذف یون‌های فلزی سنگین از فاضلاب با استفاده از نانو آلومینای اصلاح‌شده، به این نتیجه رسیدند که نانو آلومینا، جاذب خوبی برای کروم، کادمیوم و سرب می‌باشد [۱۶]. شارما^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۰ از نانو آلومینایی که به صورت sol-gel در آزمایشگاه تهیه شد، برای حذف کروم استفاده کردند. در این مطالعه زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان زمان کافی برای حداکثر حذف کروم در نظر گرفته شد. همچنین مشخص گردید که نانو آلومینا به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف موثر کروم می‌باشد [۲۲]. در مطالعه حاضر، توانایی جذب نانو ذره آلومینا برای جذب Cr(VI) از محلول‌های آبی ارزیابی شده است. مطالعه جذب در شرایط مختلف آزمایشگاهی از نظر pH و زمان تماس انجام گرفته است. داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های مختلف به منظور شناسایی مکانیسم جذب تطبیق داده شده است. بنابراین هدف از مطالعه حاضر بررسی امکان استفاده از نانو ذره آلومینا به منظور حذف Cr(VI) از محلول‌های آبی است.

روش کار

این مطالعه یک مطالعه بنیادی-کاربردی می‌باشد که به صورت ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام گرفت. دستگاه اسپکتروفتومتر^۳ با سل یک سانتی‌متری برای سنجش غلظت Cr(VI) استفاده

می‌گردد که باید تصفیه گردد [۵]. بر طبق گزارش سازمان جهانی بهداشت^۱ کروم همراه با جیوه و سرب از فلزاتی هستند که باعث بیشترین نگرانی می‌شوند و حداکثر مقدار مجاز آن در پساب‌های تصفیه‌شده در کشورهای توسعه‌یافته و بعضی از کشورهای در حال توسعه تاکید می‌گردد [۶،۷]. تعدادی از تکنیک‌های متداول برای حذف کروم شامل تصفیه شیمیایی، استخراج با حلال، تبادل یون، جذب، فیلتراسیون غشایی، تکنولوژی‌های تصفیه الکتروشیمیایی، فرآیندهای بیولوژیکی و غیره می‌باشد [۸،۶]. در صنایع، ترسیب شیمیایی یکی از گسترده‌ترین روش‌های حذف کروم بوده است [۹]. به هر حال بیشتر روش‌های بالا نیازمند انرژی زیاد و مقادیر بالایی از مواد شیمیایی هستند و تولید لجن‌های سمی یا دیگر مواد زائد می‌کنند که بایستی دفع گردند [۵،۱]. جذب یکی از روش‌های موثر و ارجم برای حذف فلزات سنگین می‌باشد، زیرا راندمان این روش بالا و هزینه آن پایین می‌باشد. به همین خاطر در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی حذف موثر فلزات سنگین توسط جاذب‌های مختلف انجام گرفته است. یکی از موثرترین و شناخته‌شده‌ترین جاذب‌ها کربن فعال می‌باشد، اما هزینه بالای آن استفاده گسترده از آن را محدود کرده است [۲]. تعدادی از این جاذب‌ها که در سال‌های اخیر استفاده شده است شامل مینرال‌های رسی [۱۰]، پلیمرهای آلی [۱۲]، اکسیدهای فلزی [۱۱]، جاذب‌های طبیعی مثل سبوس گندم [۵]، سبوس ذرت [۱۳] و غیره می‌باشد. در میان جاذب‌های جدید، جاذب‌های دو لایه‌ای به علت قدرت تبادل یونی بالا، هزینه پایین و موثر بودن توجه زیادی را به خود جذب کرده است [۲]. معمولاً Cr(VI) را می‌توان با جاذب‌های مختلف حذف کرد. در سال‌های اخیر نانو تکنولوژی به عنوان یکی از تکنولوژی‌های جذاب برای تصفیه آب ظاهر شده است. مزایای استفاده از مواد نانو شامل سطح زیاد،

2. Sharma

3. Perkin-Elmer Lambda 25 UV/VIS Spectrometer (Perkin-Elmer, Norwalk, CT)

1. WHO

که در این رابطه C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی کروم در محلول (mg/l) و V حجم محلول (L) و m جرم جذب می‌باشد (g).

مطالعات جذب کروم

جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، مقدار ۰/۵ گرم از جذب به محلول‌های کروم با غلظت‌های ۲ mg/L - ۵ - ۱۰ - ۱۵ - ۲۰ اضافه شد. محلول‌های مورد نظر بر روی میکسر با ۱۶۰ rpm قرار داده شد و بعد از گذشت زمان ۲۴ ساعت، غلظت‌های باقی‌مانده به روش اسپکتروفتومتری تعیین مقدار گردید. در این تحقیق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمایر مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی ایزوترم لانگمایر به صورت معادله (۲) می‌باشد.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2)$$

q_e مقدار جزء جذب‌شده در واحد جرم جسم جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و b ثابت لانگمایر می‌باشند که از رسم نمودار $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e بدست می‌آیند. یکی از ویژگی‌های معادله لانگمایر، پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی R_L می‌باشد که از رابطه (۳) محاسبه می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (3)$$

با استفاده از این پارامتر نوع فرآیند جذب را می‌توان مشخص ساخت. معادله ایزوترم جذب فروندلیخ به صورت معادله (۴) می‌باشد.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (4)$$

C_e غلظت تعادل میلی‌گرم در لیتر، q_e ظرفیت

جذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و

k_f و n ثابت‌های فروندلیخ می‌باشند.

گردید. برای تنظیم pH نمونه‌ها از pH متر^۱ استفاده گردید. کلیه معرف‌ها با خلوص آزمایشگاهی (AR) از شرکت مهرگان صنعت - تهران خریداری گردید و بدون هیچ‌گونه تصفیه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. نانو آلومینای گاما (نانو پودر Al_2O_3) با خلوص ۹۹٪، سطح ویژه^۲ $160 \text{ m}^2/\text{g}$ چگالی 9 g/cm^3 و قطر ۲۰ nm از شرکت نانو پارس لیما خریداری گردید. مورفولوژی جذب با استفاده از اسکن میکروسکوپی الکترونی^۳ مدل Cam Scan MV2300 مشخص گردید. محلول استوک کروم شش ظرفیتی با استفاده از حل کردن دی کرومات پتاسیم^۴ در آب مقطر یک بار تقطیر تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید.

روش انجام آزمایشات

در این مطالعه از نانو آلومینای گاما (نانو پودر Al_2O_3) استفاده گردید. جذب Cr(VI) بر روی نانو آلومینا در محیط ناپیوسته^۵ مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش شامل دوز اولیه Al_2O_3 (۲-۵ gr/l)، pH اولیه (۳، ۱، ۹، ۷، ۵) و زمان تماس (۵ تا ۹۰ دقیقه) می‌باشند. برای تهیه محلول کروم شش ظرفیتی طبق کتاب استاندارد متد از نمک کاملاً محلول دی کرومات پتاسیم به صورت روزانه و با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده گردید. غلظت باقی‌مانده کروم با روش ۱/۵ دی فنیل کاربازاید در طول موج ۵۴۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید و میانگین نتایج گزارش شد. کلیه روش‌های مورد استفاده بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب (روش Cr-۳۵۰۰) انجام گرفت [۱۷]. مقدار Cr(VI) جذب‌شده q_e (mg/g) به صورت زیر محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

1. Metrohom 827

2. BET

3. Scanning electron microscopy (TEM)

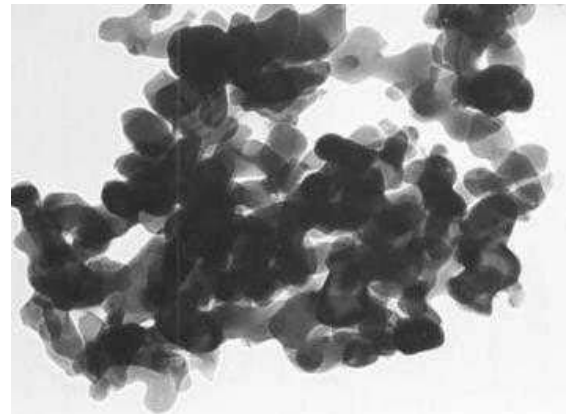
4. $K_2Cr_2O_7$

5. Batch

یافته‌ها و بحث

مشخصات نانو پودر آلومینا (Al₂O₃)

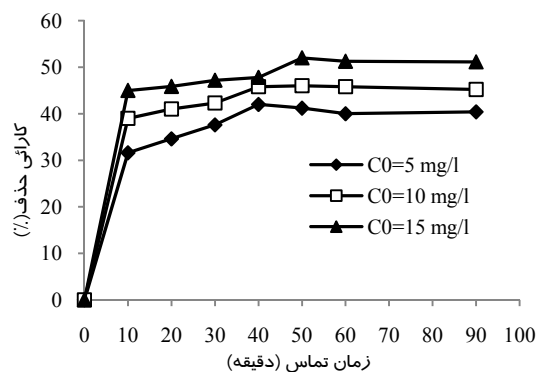
بر اساس عکس‌های TEM (شکل ۱) مشخص گردید که نانو ذره در محلول به صورت کروی می‌باشد و میانگین قطر آن ۲۰nm می‌باشد. این ذرات کروی تمایل به چسبیدن به همدیگر و تشکیل حالت زنجیره‌مانند دارند.



شکل ۱. عکس TEM از نانو ذره آلومینا

تأثیر زمان تماس

تأثیر زمان تماس در فواصل زمانی ۹۰-۱ دقیقه با غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۱۵ mg/L در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش می‌یابد و بیشترین راندمان حذف در لحظات اولیه رخ می‌دهد. بنابراین از روی شکل مشخص می‌گردد که جاذب نانو ذرات آلومینا در زمان تماس ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد.



شکل ۲. تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف Cr(VI) (غلظت اولیه pH=۵، ۱۵، ۱۰، ۵ mg/L دوز جاذب ۰.۱g/L)

بررسی تأثیر pH

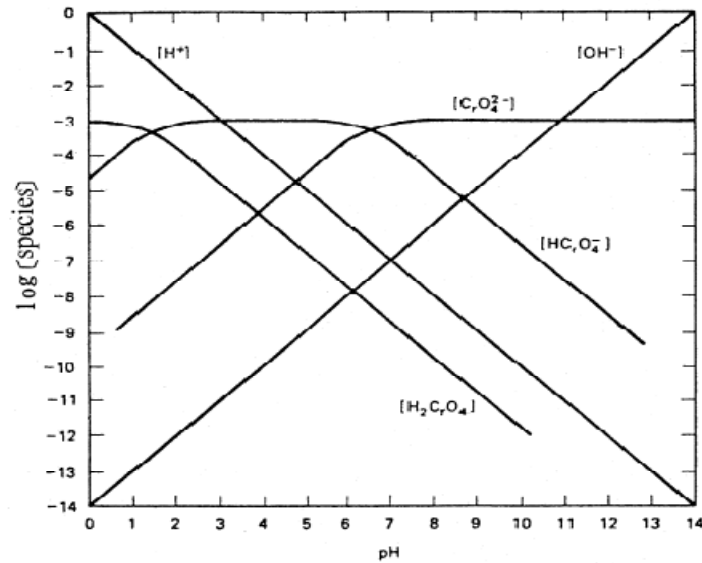
pH یکی از فاکتورهای مهمی است که بر خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تأثیر می‌گذارد. نتایج حاصل از تأثیر pH در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که استنباط می‌شود مقدار راندمان حذف کروم با افزایش pH بیشتر می‌گردد و pH=۵ نقطه بهینه برای جذب می‌باشد و بعد از این نقطه راندمان حذف کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است راندمان حذف کروم در pH های ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ به ترتیب ۳۶٪، ۴۸٪، ۴۲٪، ۳۳٪ و ۳۰٪ می‌باشد.

نمودار توزیع گونه‌های مختلف Cr(VI) بر حسب pH در شکل ۴ نشان داده شده است. دلیل افزایش کارایی حذف کروم در pH پائین را می‌توان با افزایش یون H⁺ در محیط و کاهش یون OH⁻ و افزایش میزان یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب توضیح داد [۱۸].

نمودار توزیع گونه‌های مختلف Cr(VI) بر حسب pH در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد مولکول اسید کرومیک خنثی H₂CrO₄ در pH زیر ۲، گونه غالب می‌باشد، در حالی که گونه‌های با بار منفی مثل CrO₄²⁻، Cr₂O₇²⁻ و HCrO₄⁻ در pH های بالای ۲ غالب می‌باشند. از آنجایی که زتا پتانسیل^۱ ذرات Al₂O₃ حدود ۵ می‌باشد، بنابراین سطوح ذرات Al₂O₃ بارهای مثبت بیشتری را در شرایط اسیدی حمل می‌کنند.

1. pH pzc



شکل ۳. نمودار توزیع گونه‌های Cr(VI) در محلول‌های آبی بر حسب pH

نتایج مطالعه حاضر قابل مقایسه با نتایج لی^۱ و همکاران [۲] می‌باشد که pH مناسب برای جذب Cr(VI) (۹۵/۸-۹۸/۶٪) توسط هیدروکسید مخلوط آلومینیوم و منیزیم^۲، بین ۵-۲/۵ بوده و با افزایش pH از ۵ به بالا راندمان حذف کاهش پیدا کرده است.

مدل‌های سنتیک

مطالعات سنتیک جذب، میزان جذب در زمان‌های مختلف را مورد بررسی قرار می‌دهد. با انجام آزمایشات سنتیک در شرایط مختلف می‌توان عوامل تاثیرگذار بر سرعت جذب و مرحله محدودکننده سرعت جذب را تعیین نمود [۱۴].

برای آنالیز سنتیک فرایند جذب از مدل‌های مختلفی می‌توان استفاده کرد که در زیر آورده شده است.

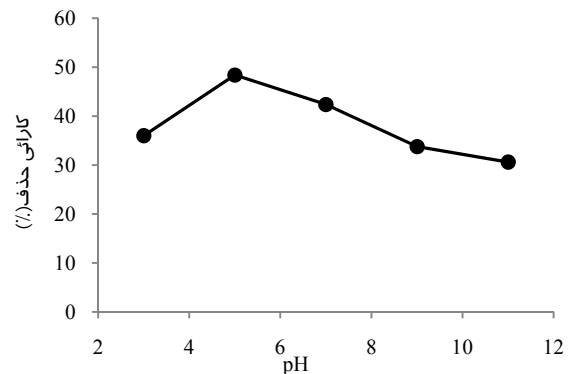
۱- سنتیک شبه درجه اول

$$\text{Log}\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{K_1}{2.303}t$$

۲- سنتیک شبه درجه دوم

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

پروپایل سنتیک جذب کروم در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است و همچنین پارامترهای معادلات سنتیک جذب در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۴. بررسی تأثیر pH بر روی کارتائی حذف کروم (در حضور ۵٪ گرم جاذب در ۵۰۰ سی سی نمونه با غلظت ۵ mg/l)

فرض می‌گردد که گونه‌های خنثی H_2CrO_4 نیروی جاذبه بین مولکولی پایینی برای سطوح با بار مثبت Al_2O_3 نسبت به گونه‌های Cr(VI) با بار منفی دارند. برای محلول با pH بزرگتر از ۶، فرض می‌گردد که گروه‌های با بار منفی و خنثی به تدریج بر روی سطوح نانوذره Al_2O_3 افزایش یابد.

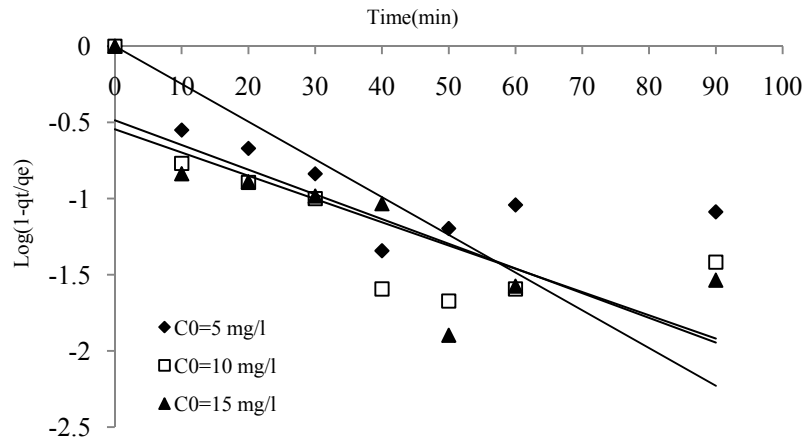
از نظر الکترواستاتیکی گونه‌های CrO_4^{2-} ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و HCrO_4^- بایستی از گروه‌های سطحی با بار منفی دفع شده و یا فاقد گرایش الکترواستاتیکی برای گروه‌های با بار سطحی خنثی باشند. بنابراین گستره جذب Cr(VI) در pH‌های بالا کاهش می‌یابد [۹].

۱. Li

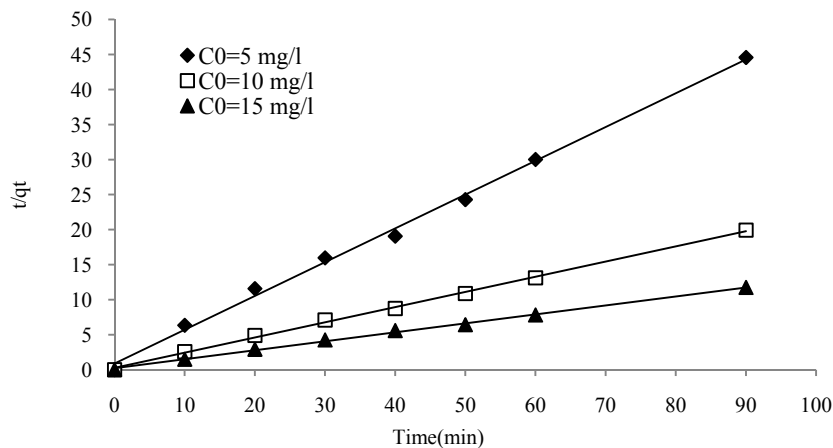
۲. Aluminum magnesium mixed hydroxide

صحت آزمایشات سنتیکی می‌باشد. در حالی که در معادلات سنتیکی شبه درجه اول و شبه درجه اول اصلاح شده هم ضریب رگرسیون پایین بوده و هم اینکه q_e به دست آمده از آزمایشات با q_e محاسبه شده از معادله سنتیکی اختلاف زیادی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌گردد، محاسبات حاصل از معادلات سینتیکی مشخص کرد که سینتیک حذف کروم با استفاده از نانو ذرات آلومینا از سنتیک شبه درجه دو تبعیت می‌کند ($R^2 > 0.99$). همچنین در این معادله سنتیکی q_e به دست آمده از آزمایشات با q_e محاسبه شده از معادله سنتیکی اختلاف کمی را نشان می‌دهد که این امر نشان‌دهنده



شکل ۵. منحنی سنتیکی جذب بر اساس مدل شبه درجه اول برای جذب کروم



شکل ۶. منحنی سنتیکی جذب بر اساس مدل شبه درجه دوم برای جذب کروم

جدول ۱. پارامترهای حاصل از معادلات سنتیکی

شبه درجه دوم				شبه درجه اول			مدل
R^2	$q_e(ac)$	$q_e(cal)$	K_2	R^2	$q_e(ac)$	$q_e(cal)$	غلظت اولیه (mg/l)
۰/۹۹۶	۲/۲	۲/۰۷	۰/۱۰۵	۰/۱۷	۲/۲	۱/۱	۵
۰/۹۹۸	۴/۷	۴/۶۲	۰/۰۱	۰/۲۴۷	۴/۷	۲/۳۵	۱۰
۰/۹۹۷	۷/۹	۷/۸۱	۰/۰۰۲	۰/۳۷۹	۷/۹	۳/۹۵	۱۵

جذب تعیین گردید (شکل ۷ و ۸). حداکثر ظرفیت جذب ۳۰/۳ میلی‌گرم به ازای هر گرم از جاذب به دست آمد. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی

مطالعات ایزوترمی

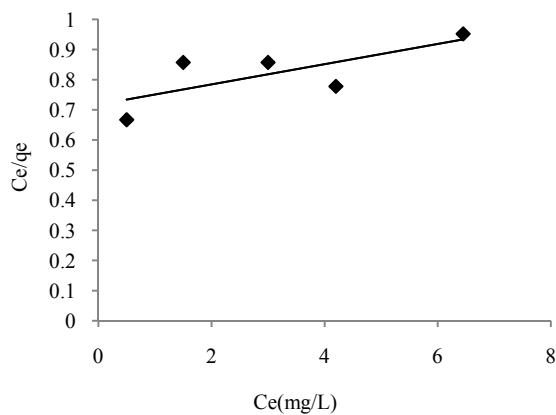
با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشات ناپیوسته سنتیک فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت

بر روی جاذب می‌باشد. هر قدر مقدار k_f بیشتر باشد، مقدار چسبندگی جزء جذب‌شونده بر روی جاذب بیشتر می‌باشد. مقادیر n برای جذب مطلوب ۱ تا ۱۰ می‌باشد [۱۷].

با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمایشات ناپیوسته، سنتیک فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید.

جهت تعیین مدل‌های ایزوترمی، مقدار ۰/۵ گرم از جاذب به محلول‌های کروم با غلظت‌های ۲ mg/L - ۵ - ۱۰ - ۱۵ - ۲۰ اضافه شد. محلول‌های مورد نظر بر روی میکسر با ۱۶۰ rpm قرار داده شد و بعد از آن غلظت‌های باقی‌مانده به روش اسپکتروفتومتری تعیین مقدار گردید. حداکثر ظرفیت جذب ۳۰/۳ میلی‌گرم به ازای هر گرم از جاذب به دست آمد.

با توجه به شکل مشخص می‌گردد که با افزایش غلظت تعادلی محلول کروم ظرفیت تعادلی جذب به تدریج افزایش پیدا می‌کند، که دلیل این امر را می‌توان به دلیل دسترسی آسان محل‌های جذب در لحظات اولیه فرایند اشاره کرد. بنابراین با افزایش غلظت اولیه کروم، محل‌های جذب اشباع شده و سطح اشباع‌شده دیگر محل‌های جذب بیشتری برای دسترسی جذب نخواهد داشت [۱۹، ۱۸]. نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۷. نمودار $\frac{C_e}{q_e}$ به صورت تابعی از C_e و معادله مشتق از آن بر

اساس معادله لانگمیر

نشان داد که حذف کروم با استفاده از نانو ذرات آلومینا از معادله ایزوترمی فروندولیک ($R^2 > 0.992$) پیروی می‌کند. با توجه به محاسبات انجام‌شده بر اساس معادله ۳ میزان RL جذب کروم بر روی نانو ذرات آلومینا به ۰/۵ محاسبه شد که نشان‌دهنده جذب مطلوب کروم بر روی جاذب می‌باشد. همچنین با توجه به جدول ۳ مقدار n در رابطه فروندولیک برای ۱/۱۲ بدست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب کروم بر روی جاذب مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (5)$$

q_e مقدار جزء جذب‌شده در واحد جرم جسم جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و b ثابت لانگمیر می‌باشند که از رسم نمودار $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e بدست می‌آیند.

یکی از ویژگی‌های معادله لانگمیر پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی RL می‌باشد که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

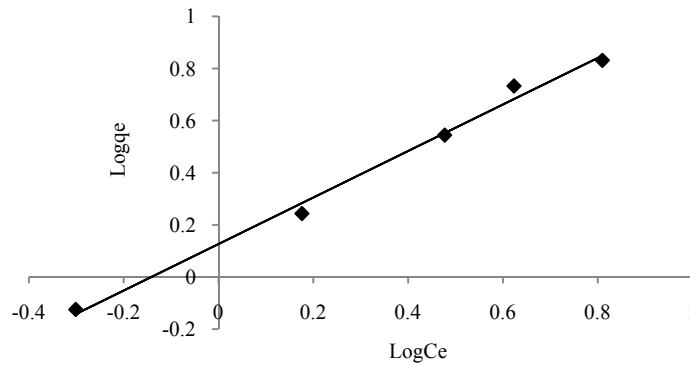
$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (6)$$

با استفاده از این پارامتر نوع فرآیند جذب را می‌توان مشخص ساخت. مقادیر ارائه شده برای این پارامتر در جدول زیر آورده شده است. معادله ایزوترم جذب فروندولیک به صورت معادله (۷) می‌باشد.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (7)$$

C_e غلظت تعادل میلی‌گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم و k_f و n ثابت‌های فروندولیک می‌باشند که با رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آیند.

k_f نشان‌دهنده میزان چسبندگی ماده جذب شونده



شکل ۸. نمودار $\log q_e$ به صورت تابعی از $\log C_e$ بر اساس مدل فروندلیخ

جدول ۲. پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

لانگمایر		فروندلیخ			----		
R_L	R^2	$b(L/mg)$	$q_m(mg/g)$	R^2	n	K_f	پارامتر مقدار
-/۵	-/۵۴	-/۴۵	۳۰/۳	۰/۹۹۲	۱/۱۲	۱/۳۳	

OH^- و افزایش میزان یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب توضیح داد.

نتیجه گیری

در این پژوهش کارایی حذف کروم (VI) توسط نانو ذرات آلومینای گاما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که کارایی حذف کروم با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش pH تا نقطه ۵ راندمان افزایش یافته ولی از $pH > 5$ راندمان حذف کروم کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف کروم بر روی جاذب مورد استفاده در این تحقیق از معادله ایزوترمی فروندلیخ پیروی می‌کند. همچنین در این تحقیق مقدار q_m بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب ۳۰/۳ به دست آمد، و با توجه به این که از روی رابطه R_L جاذب نانو ذرات آلومینای گاما به عنوان جاذب مطلوب برای کروم تعیین شد، به‌طور کلی نتیجه‌گیری می‌شود که می‌توان از این نانو ذرات به‌عنوان یک نوع جاذب موثر برای حذف کروم از پساب صنایع استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران با کد ۱۳۶۰۸ مورخ ۹۰/۰۳/۱۶ می‌باشد.

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف کروم با استفاده از نانو ذرات آلومینیوم از معادله ایزوترمی فروندلیخ ($R^2 > 0.992$) پیروی می‌کند. با توجه به محاسبات انجام‌شده بر اساس معادله ۶ میزان R_L مطلوب بین ۱-۰ بوده که در این مطالعه ۰/۵ محاسبه شد، که نشان‌دهنده جذب مطلوب کروم بر روی جاذب می‌باشد. همچنین با توجه به جدول ۲ مقدار n در رابطه فروندلیخ برای ۱/۱۲ به دست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب کروم بر روی جاذب مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است مقدار حداکثر جذب برای مطالعه حاضر، ۳۰/۳ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب به دست آمد. مطالعه انجام‌شده توسط شرما و همکاران تحت عنوان کاهش کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو پودر آلومینا به این نتیجه رسید که کارایی حذف کروم با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد [۱۸]. همچنین در این تحقیق مشخص شد که pH محلول در دست‌یابی به حداکثر میزان حذف بسیار موثر است. با افزایش pH تا نقطه ۵ راندمان افزایش یافته ولی از $pH > 5$ راندمان حذف کروم کاهش می‌یابد. دلیل افزایش کارایی حذف کروم در pH پایین را می‌توان با افزایش یون H^+ در محیط و کاهش یون

References

- 1- Khalil LB, Mourad WE, Rophael MW. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998; 17(3): 267-273.
- 2- Li Y, Gao B, Wu T, Sun D, Li X, Wang B, et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water research*. 2009; 43(12): 3067–3075.
- 3- Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 153(1-3): 86-93.
- 4- Gupta S, Babu BV. Adsorption of Chromium (VI) by a Low-Cost Adsorbent Prepared from Tamarind Seeds. *Chemical Engineering Group, Birla Institute of Technology and Science*.
- 5- Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. *Int J Environ Sci Tech*. 2008; 153(2-3): 161-168.
- 6- Badmus MAO, Audu TOK, Anyata BU. Removal of heavy metal from industrial wastewater using hydrogen peroxide. *African Journal of Biotechnology*. 2007; 20(6): 238-242.
- 7- World Health Organization (1984). Geneva, Guidelines for drinking Water Quality.
- 8- Fenglian Fu, Wang Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2010;92(3): 407-418.
- 9- Ku Y, Jung IL. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Wat Res*. 1999; 35(3): 135-142.
- 10- Zhao D, Sengupta AK, Stewart L. Selective removal of Cr(VI) oxyanions with a new anion exchanger. *Ind Eng Chem Res*. 1998; 37(11): 4383–4387.
- 11- Deng S, Bai R. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. *Water Res*. 2004; 38(9): 2424–2432.
- 12- Mor S, Ravindra K, Bishnoi NR. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour Technol*. 2007; 98(4): 954–957.
- 13- Singh KK, Talat M, Hasan SH. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Bioresour Technol*. 2006; 97(16): 2124-3210.
- 14- Bhatnagara A, Kumar E, Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 163(3): 317-323.
- 15- Rafati L, Asgari A, Mahvi A. Evaluating the Performance of Iron Nano Particle Resin (Liwatit FO36) in Removing Cr (VI) from Aqueous Solutions. *Knowledge & Health* 2009; 4(1).
- 16- Afkhamia A, Tehranib MS, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 181(1-3): 836–844.
- 17- APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater (21st ed.). American Public Health Association, Washington, DC. 2005; 3-65–3-68.
- 18- Sharma Y, Srivastava V, Mukherjee A. Synthesis and Application of Nano-Al₂O₃ Powder for the Reclamation of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions *J. Chem. Eng. Data*. 2010; 55(7): 2390–2398.
- 19- Fethiye G, Emel M. Column study on the adsorption of Cr (III) and Cr(VI) using pumice, Yarikkaya brown coal, chelex -100 and Lewatit Mp 62. *Bioresource Technology*. 2008; 99(6): 1981-1991.
- 20- Jano P, Buchtová, A., and Rýznarová, M., Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, *Journal of Water Research*. 2002; 37(20): 4938-4944.
- 21- Doğan M, Alkan, M., Demirbaş, Ö, Özdemir, Y, Özmetin, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, *Journal of Chemical Engineering Journal*. 2006; 124(1-3); 89-101.
- 22- Sharma YC, Srivastava V K, Mukherjee A. Synthesis and Application of Nano-Al₂O₃ Powder for the Reclamation of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Data*. 2010; 55: 2390–2398.

Application of Nano- Al_2O_3 Powder for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions

Asadi A¹, Haibati B¹, Dehghani M. H², Amini H¹, Golestani far H^{*3}

1. MSc students of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Associate professor of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* *Corresponding Author*: Tel: 09171439463 Fax: 02166419984 E-mail: hafezgolstani@yahoo.com

Received: 2011/09/18

Accepted: 2011/11/23

ABSTRACT

Background & Objectives: Pollution due to heavy metals is one of the most serious environmental problems nowadays. Extensive application of Cr (VI) leads to discharge a large amount of chromium containing wastewater into the environment. The aim of this research was evaluation of alumina nanoparticles efficiency to remove chromium (VI) from aqueous solutions through adsorption.

Methods: This fundamental and practical study was performed in batch conditions and room-temperature. The structure of the sorbent was characterized by TEM technique. Residual concentrations of Cr (VI) were measured by a spectrophotometer at 540nm. Effects of the process parameters such as Al_2O_3 loading (0.5–2 g/L), contact time (5-90 min), and pH (5-9) were investigated.

Results: The results showed that removal efficiency of Cr (VI) increase with increasing of contact time and pH. The optimum pH was found to be 5 with decreasing of removal efficiency afterward. The value of q_m (mg/L) in this work was 30.3 for each gram of nano-alumina adsorbent. Furthermore, chromium sorption kinetics was well fitted by pseudo-second-order kinetic model, and well explained by Freundlich isotherm ($R^2 > 0.992$).

Conclusion: In general, alumina nanoparticle powder is recognized as an effective sorbent to remove chromium (VI) from aqueous solutions.

Key words: Alumina nanoparticles, Hexavalent chromium, Adsorption isotherms, Kinetic equations, Heavy metals.