



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

**مهدی فضل زاده:** مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران.  
m.fazlzadeh@gmail.com

**اطهر انتظاری:** دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.  
eathar561@gmail.com

**علی اکبر تقی زاده:** کارشناس بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.  
aliakbar.taghizade@gmail.com

\* **رسول خسروی:** دانشجوی PhD مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران (\* نویسنده مسئول).  
khosravi.r89@gmail.com

### چکیده

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

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

یافته‌ها: نتایج نشان داد که بارگذاری نانوذرات اکسید روی با نسبت ۱٪ جرمی بر روی کربن فعال می‌تواند ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی را به طور چشمگیری افزایش دهد. pH بهینه ۲ به دست آمد و با افزایش دوز جاذب و افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش یافته و با افزایش غلظت، راندمان کاهش می‌یابد. فرایند جذب با  $R^2$  بسیار بالا از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.

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

کلید واژه‌ها: آلودگی هوا، آلاینده منوکسیدکربن، سلامت، مدل Air Q

## مقدمه

روش جذب سطحی می باشد، که دارای مزایای راندمان بالا، کاهش هزینه های عملیاتی، احیاء آسان جاذب و به حداقل رساندن پساب تولیدی بیولوژیکی یا شیمیایی، می باشد (۱۰). در واقع جذب، یک فرآیند انتقال جرم است، که یک ماده از فاز مایع به سطح یک جامد منتقل می شود و با فعل و انفعالات شیمیایی و فیزیکی محدود می گردد (۱۱).

امروزه استفاده از نانوتکنولوژی ها رو به افزایش است. مزایای منحصر به فرد استفاده از نانومواد در شیمی در مقایسه با تکنولوژی های معمول، افزایش نسبت سطح به حجم، کاهش اندازه ذره جاذب از حجم زیاد به ابعاد نانو می باشد. که این امر منجر به جذب مقادیر بیشتری از آلاینده می گردد (۱۲). اما از آنجاییکه سنتز نانوذرات گران و هزینه بر و جداسازی آنها از محیط های آبی مشکل است استفاده از نانوذره بر روی موادی مثل اکسیدها، پلیمرها، الیاف، کربن فعال و ... انجام می گیرد که در این میان استفاده از نانوذره بر روی کربن فعال یکی از تکنولوژی هایی است که می تواند از نظر اقتصادی و زیست محیطی دارای مزایایی باشد (۱۲، ۱۳). روش های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای تولید نانوذرات آهن به کار برده شده است (۱۴)؛ از جمله این روش ها می توان به  $\text{Sodium borohydride (NaBH}_4\text{)}$ ، اتیلن گلیکول، سنتز کربوترمال، و استفاده از اسید سیتریک و کیتوزان اشاره کرد (۱۵). تجمع این نانوذرات در یک ساختار زنجیر مانند بر اساس اثر نیروی های واندروالس و الکترواستاتیک، یکی از خصوصیات مشهور آنها می باشد که این امر سبب کاهش نسبت سطح به حجم آنها می شود. برای افزایش نیروی دافعه ی الکترواستاتیکی بین نانوذرات می توان از سورفاکتانت های آلی یا عوامل پوششی استفاده نمود (۱۴، ۱۵). به عنوان یک روش جایگزین سنتز نانوذرات و دوست دار محیط زیست که پایداری نانوذرات در مقابل

کروم یکی از فلزات سمی است که عمدتاً در دو حالت کروم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی در محیط های آب مشاهده می شود (۱). کروم سه ظرفیتی نسبتاً پایدار بوده و حلالیت کمی در آب و خاک دارد و معمولاً به عنوان ماده ای بی خطر در نظر گرفته می شود (۲). از نظر بیولوژیکی به منظور حفظ قند خون، چربی و سوخت و ساز پروتئین موثر می باشد (۳). در حالی که کروم شش ظرفیتی به شکل یون های کرومات به شدت سمی و سرطان زا می باشد و موجب بسیاری از مشکلات سلامتی، مثل گرفتگی ریوی، استفراغ و آسیب کبد می شود (۱، ۳). هم چنین تماس پوستی با کروم، سبب آلرژی، آماس پوست، پوست مردگی و از بین بردن پوست می گردد (۴). به طور کلی غلظت کروم (VI) در داخل آب به عنوان یک شاخص مهم تعیین آلودگی منابع آبی مورد استفاده قرار می گیرد (۵). حد مجاز کروم برای آب های سطحی  $0.1 \text{ mg/g}$  و  $0.05 \text{ mg/l}$  در آب آشامیدنی می باشد. کروم می تواند توسط فرایندهای مختلفی از جمله: صنعت آبکاری، دباغی، تولید رنگ و کاغذ و پالایش نفت، چوب (۶، ۷)، آهن و فولاد (۸) وارد محیط زیست شود. در نتیجه لازم است در جهت حفظ سلامت مردم کروم (VI) را قبل از ورود به محیط زیست از پساب های صنعتی حذف نمود (۲). روش های مختلفی جهت حذف کروم از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته اند که از جمله ی آنها می توان: فیلتراسیون غشایی، ترسیب الکتروشیمیایی، تبادل یونی، جذب، احیاء کروم (VI) به کروم (III)، اسمز معکوس، تبخیر، تشکیل کمپلکس، استخراج با حلال، تبخیر و الکترولیز را نام برد. بیشتر این روش ها دارای مشکلاتی از قبیل کارایی ضعیف، میزان مصرف انرژی بالا، نیاز به مواد شیمیایی خاص و مشکلات مربوط به دفع لجن را دارند (۹). یکی از روش های پرکاربرد جهت حذف و جداسازی کروم،

سانتیگراد رسانده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند. پس از سرد شدن کوره، راکتور برداشته شد و به منظور فعال سازی، کربن پودری حاصل به منظور فعال سازی در اسید کلریدریک ۳ نرمال در داخل یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری غوطه ور شده و بداخل اولتراسونیک مدل Elmasonic E 30H با فرکانس 37 KH انتقال داده شد و به مدت یک ساعت قرار باقی ماند. سپس کربن فعال حاصله با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر شستشو داده شده تا pH آن به حدود ۶ برسد. سپس کربن فعال پودری به مدت ۲ ساعت در آن با دمای ۱۱۰ درجه قرار داده شده تا کاملاً خشک گردد. کربن حاصل در ظرفی به دور از رطوبت برای استفاده های بعدی ذخیره شد.

ب) تولید نانو ذرات روی

برای سنتز نانوذرات به روش سبز، از عصاره ی پودر خام دانه ی اسپند استفاده شد. در این تحقیق مقدار ۶ گرم پودر را به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به داخل یک ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری اضافه کرده و سپس بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سرعت همزن بر روی ۳۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد تا عمل اختلاط صورت گیرد و دمای محلول بر روی ۸۰ درجه سانتی گراد کنترل شد. پس از یک ساعت فرایند عصاره گیری، محلول از روی همزن هیتر مغناطیسی برداشته شد و پس از سرد شدن توسط پمپ خلاء فیلتر شد. عصاره ساخته شده با نیترات روی ۰/۱ مولار به نسبت ۴ به ۱ مخلوط شد و سپس محلول به داخل اولتراسونیک انتقال داده شده و به مدت یک ساعت در آن قرار گرفت. سنتز نانوذره با تشکیل یک لخته سفید رنگ قابل تشخیص می باشد. بعد از اتمام زمان اولتراسونیک آن را در داخل استوانه مدرج ریخته و سه دفعه با اتانول شستشومی دهیم و سپس با آب مقطر دو بار تقطیر آبکشی می نمایم و محلول باقی مانده را به داخل آن با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انتقال داده تا کاملاً خشک می گردد. نانوذرات

تجمع شدن را افزایش می دهد، سنتز سبز نانوذرات توجه قابل ملاحظه ای را به خود جلب کرده است (۱۵، ۱۶)؛ که در این روش از گیاهان و مواد گیاهی مختلفی می توان به عنوان جایگزینی برای روشهای شیمیایی و فیزیکی سنتز نانوذرات استفاده کرد (۱۶). اخیراً نانوذرات آهن با استفاده از عصاره ی گیاهان مختلفی از قبیل عصاره ی چای سبز، چای اولنگ و چای سیاه (۱۷) عصاره ی تفاله ی انگور، چای سیاه، برگ تاک (۱۸) عصاره چای سبز و برگ اکالیپتوس (۱۹) تولید شده است.

در این تحقیق با استفاده از عصاره ی دانه ی اسپند که یک گیاه خودرو در استان خراسان جنوبی می باشد به عنوان عامل احیاء کننده و تثبیت کننده در سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شده است و سپس نانوذرات با استفاده از روش غوطه وری، بر روی کربن فعال پودری بدست آمده از فرآیند فیزیکو شیمیایی حاصل از دانه اسپند، بارگذاری شده اند.

## روش کار

الف) تولید کربن فعال پودری (AC)

در فصل خشک شدن اسپند، دانه های اسپند به همراه غلافشان از مناطق اطراف شهرستان بیرجند جمع آوری شده و پس از کوبیدن آرام، با استفاده از الک، جداسازی و تمیزسازی دانه های اسپند انجام شد. پس از آن دانه های تمیز شده به مدت ۳ روز در زیر آفتاب نگهداری شد تا کاملاً رطوبت آن گرفته شود. سپس دانه های گرانولی با استفاده از آسیاب به خوبی پودر گردید. پودر های با مش ۶۰ جداسازی شده و سپس به اسید فسفریک ۵۰٪ کاملاً آغشته شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. پس از آن به داخل راکتور استیل درب دار استوانه ای شکل انتقال داده شد. راکتور استیل به داخل کوره با مدل HL40P controller قابل برنامه ریزی منتقل شد و دمای کوره با سرعت ۵ درجه بر دقیقه به 500 درجه

تولیدی را پودر کرده و برای استفاده در مراحل بعدی ذخیره می کنیم.

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

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

د) آزمایش جذب

روش آزمایش: این تحقیق تجربی بوده و به صورت ناپیوسته در ارلن هایی به حجم ۱۰۰ CC بر روی شیکر انجام شده است. برای تهیه غلظت های مختلف کروم از محلول استوک ۱۰۰۰ mg/l استفاده شد. جهت ساخت محلول استوک از دی کرومات پتاسیم استفاده گردید.

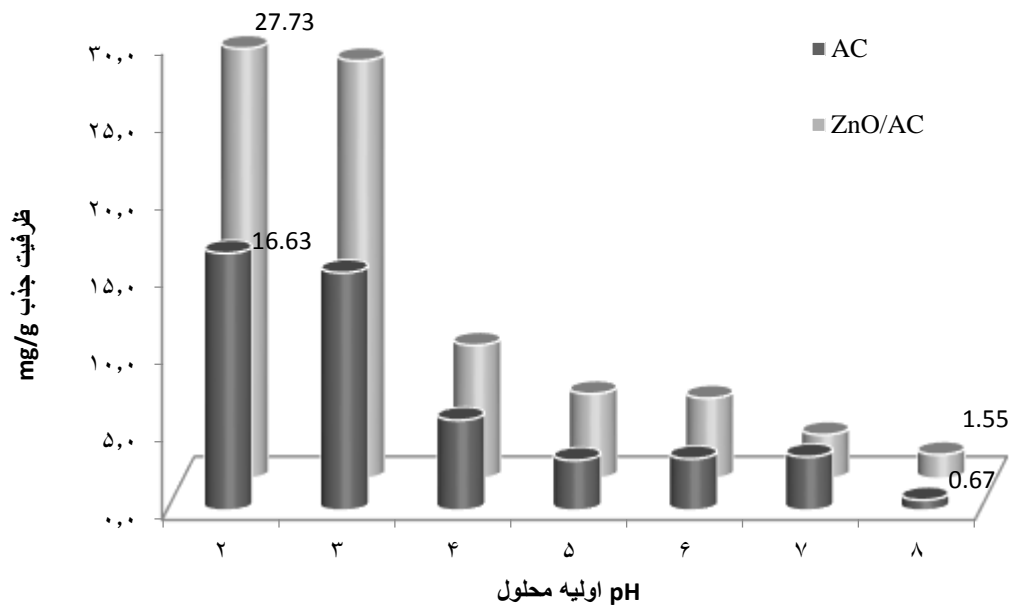
برای انجام آزمایش ها ابتدا مقدار ۵۰ CC نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن ریخته شد، در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک نرمال، pH محلول تنظیم شد. سپس دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و بی درنگ بر روی شیکر گذاشته و سرعت هم زدن تنظیم شد. پس از زمان تماس مورد نظر، نمونه از روی شیکر برداشته و از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. نمونه صاف شده جهت سنجش مقدار کروم

شش ظرفیتی باقی مانده، مورد استفاده قرار گرفت. مهم ترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، pH اولیه محلول با دامنه ۲-۸ (۸ و ۷-۶-۵-۴-۳-۲)، دوز جاذب ۱-۱۰ gr/L و ۱۰ gr/L (۹-۸-۷-۶-۵-۴-۳-۲-۱) زمان واکنش ۵-۸۰ دقیقه (دقیقه ۸۰ و ۶۰-۴۰-۳۰-۲۰-۱۵-۱۰-۵)، و غلظت اولیه کروم ۲۵-۱۰۰ mg/L (۱۰-۵) و ۱۰۰ و ۷۵-۵۰-۲۵-۱۰)، سرعت هم زدن ۳۰۰-۰ دور بر دقیقه (۳۰۰ rpm و ۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰-۰) و دما ۵۰-۱۰ (۵۰ و ۴۰-۳۰-۲۰-۱۰) بوده است. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

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

#### یافته ها

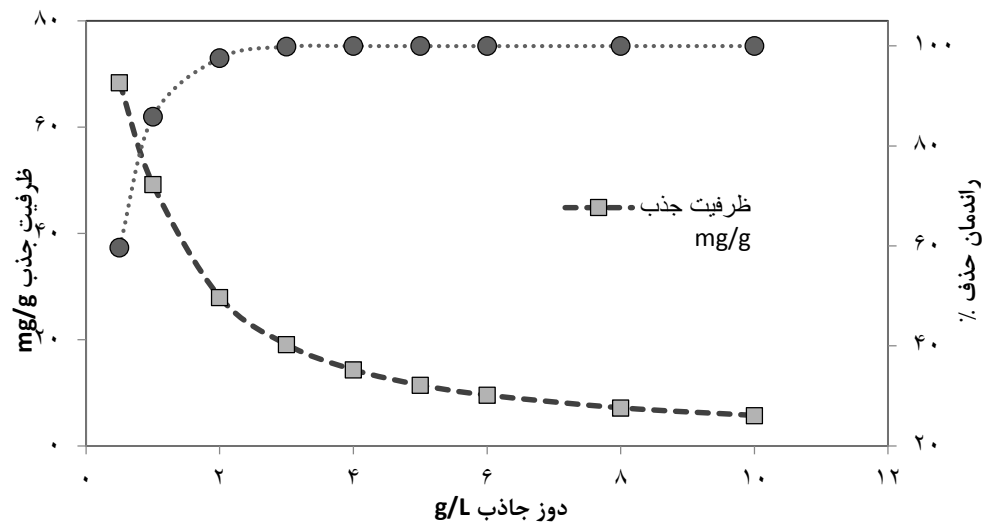
با توجه به شکل ۱ مشخص می شود که بهترین pH برای هر دو جاذب ۲ به دست آمده و با افزایش pH ظرفیت جذب کاهش می یابد. به طوری که ظرفیت جذب AC در pH=2 برابر ۱۶/۳ mg/g بوده و با افزایش pH به ۸، ظرفیت جذب به ۰/۶۷ mg/g کاهش یافته است. ظرفیت جذب برای ZnO/AC نیز در pH=۲ برابر ۲۷/۷۳ mg/g بوده که در pH=۸ به ۱/۵۵ mg/g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



شکل ۱. اثر pH اولیه محلول (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش ظرفیتی  $50 \text{ mg/l}$ ، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز  $2 \text{ g/l}$ )

افزایش دوز جاذب از  $0.5 \text{ g/l}$  به  $2 \text{ g/l}$  کارایی حذف از  $65/59\%$  به  $59/97\%$  افزایش یافته است. در مقادیر بالای جاذب، حالتی پایا از جاذب ایجاد می شود لذا تفاوت چندانی در بازده حذف در مقادیر بالاتر از  $2 \text{ g/l}$  وجود ندارد.

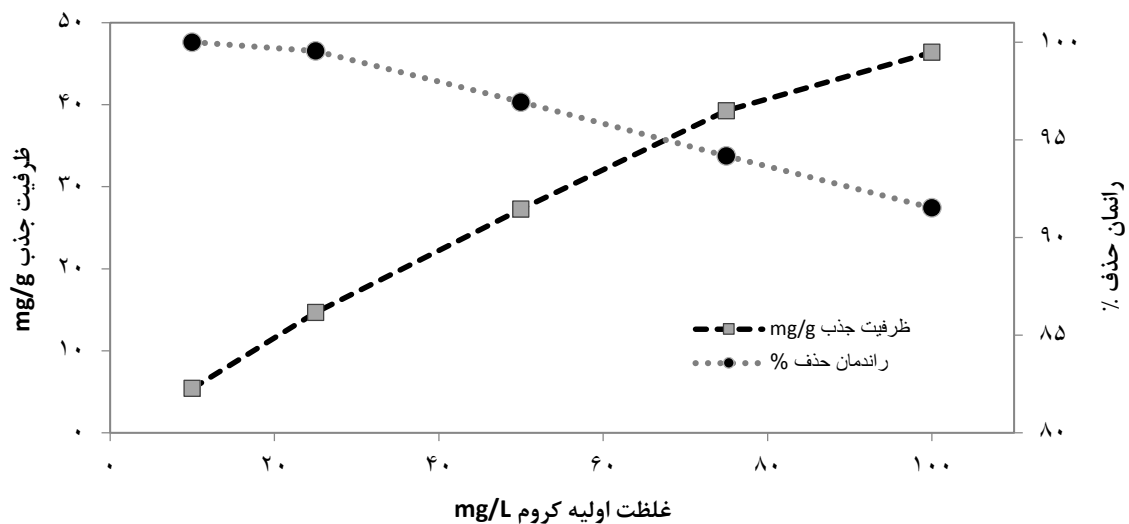
با توجه به شکل ۲ با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب به طور چشمگیری کاهش پیدا می کند به طوری که برای دوز جاذب  $0.5 \text{ mg/l}$  ظرفیت جذب برای ZnO/AC برابر  $68/38 \text{ mg/g}$  می باشد و با افزایش مقدار جاذب به  $10 \text{ g/l}$  ظرفیت جذب به  $5/73 \text{ mg/g}$  کاهش می یابد.



شکل ۲. اثر دوز جاذب (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش ظرفیتی  $5.0 \text{ mg/l}$ ، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه،  $\text{pH}=2$ )

به طوری که ظرفیت جذب در غلظت اولیه  $10 \text{ mg/l}$  کروم، برابر با  $5/4 \text{ mg/g}$  به دست آمده که با افزایش غلظت به  $100 \text{ mg/l}$ ، ظرفیت جذب به  $46/39 \text{ mg/g}$  افزایش یافته است.

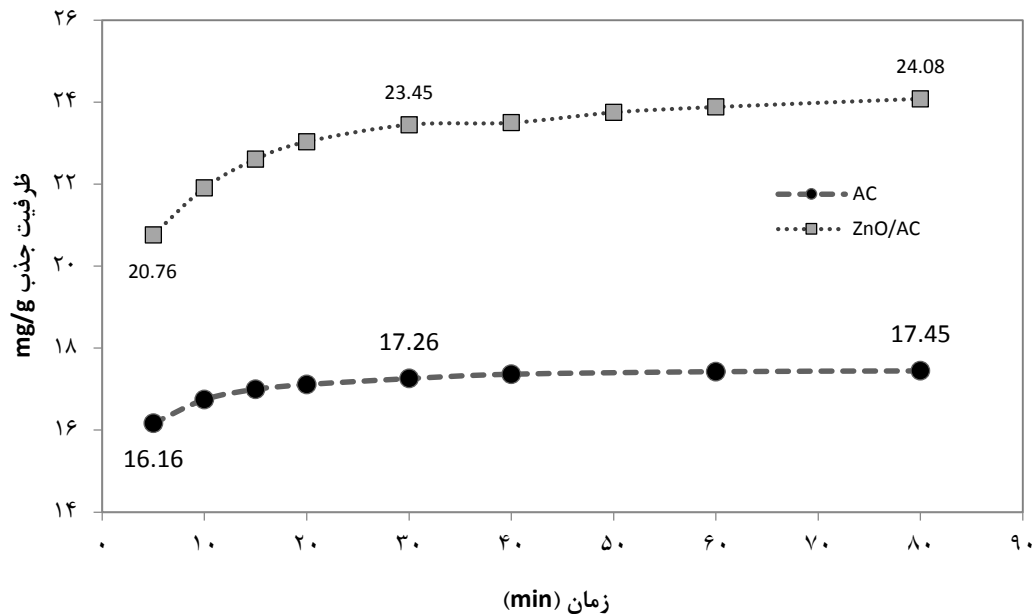
ظرفیت جذب ZnO/AC در غلظت اولیه کروم در محدوده  $10$  تا  $100 \text{ mg/l}$  بررسی شد. نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه کروم، میزان جذب کاهش، اما ظرفیت جذب افزایش می یابد،



شکل ۳. اثر غلظت اولیه کروم (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه،  $\text{pH}=2$ ، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز  $2 \text{ g/l}$ )

ترتیب ۱۷/۴۵ و ۲۴/۰۸ رسیده است. همچنین نتایج نشان می دهد که ظرفیت جذب کروم با ZnO/AC بسیار بیشتر از ظرفیت جذب کروم با کربن فعال می باشد به طوری که ظرفیت جذب کروم با بارگذاری نانوذرات بر روی کربن فعال به طور متوسط حدود ۶/۴۱ mg/g در زمان های ۸۰ و ۳۰ دقیقه افزایش یافته است.

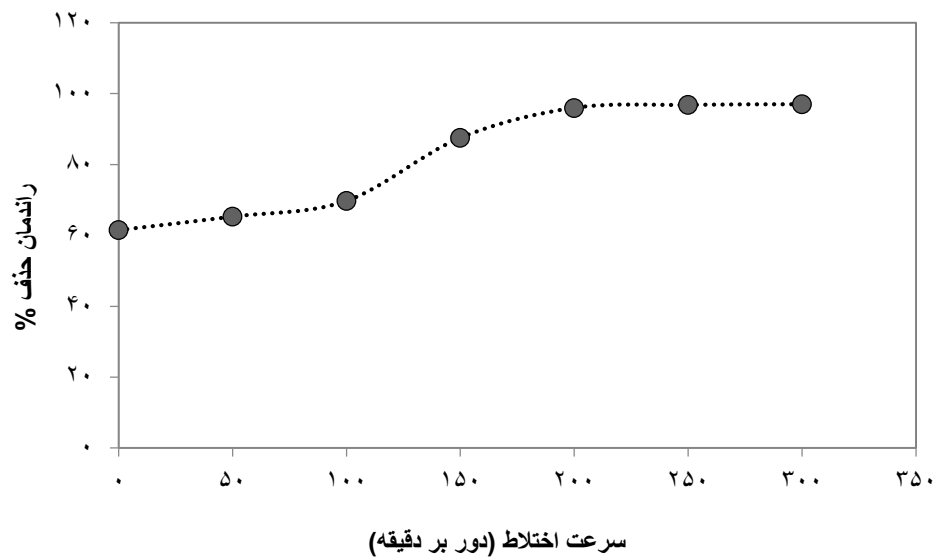
اثر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب کروم توسط AC و ZnO/AC به تنهایی در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب کروم برای کربن فعال ۱۶/۱۶ و برای ZnO/AC ۲۰/۷۶ می باشد، که با افزایش زمان تماس به ۳۰ دقیقه ظرفیت جذب کروم برای این جاذب ها به ترتیب ۱۷/۲۶ و ۲۳/۴۵ رسیده است، و در زمان تماس ۸۰ دقیقه ظرفیت جذب به



شکل ۴. اثر زمان تماس (شرایط آزمایش: pH=۲، غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ mg/l، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز ۲g/l)

مقدار ۹۷،۰۱٪ بدست آمده است. راندمان حذف در سرعت اختلاط ۲۰۰ rpm به ۹۶/۸٪ رسیده است و بعد از آن با افزایش سرعت اختلاط، بر روی درصد حذف تاثیر چندانی نداشته است. در نتیجه بهترین سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه به دست آمد.

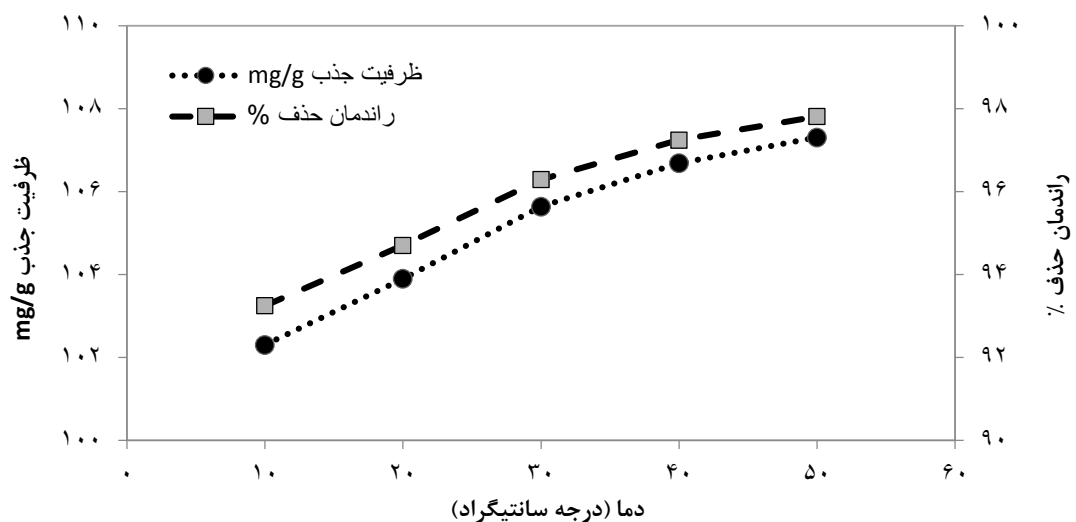
اثر سرعت اختلاط بر روی راندمان حذف کروم توسط ZnO/AC در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش سرعت اختلاط، مقدار راندمان حذف افزایش یافته است. درصد حذف کروم بدون انجام عمل اختلاط مقدار ۶۱،۵۱٪ می باشد و برای سرعت ۳۰۰ rpm



شکل ۵. اثر سرعت اختلاط (شرایط آزمایش:  $pH=2$ ، غلظت کروم شش ظرفیتی  $50\text{ mg/l}$ ، زمان ۳۰ دقیقه، دوز  $2\text{ g/l}$ )

افزایش دما از ۱۰ به ۵۰ درجه سانتی گراد، ظرفیت جذب از  $102\text{ mg/g}$  به  $131\text{ mg/g}$  رسیده و راندمان حذف از ۹۳ به ۹۷ درصد افزایش یافته است.

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



شکل ۶. اثر دمای محیط (شرایط آزمایش:  $pH=2$ ، غلظت کروم شش ظرفیتی  $50\text{ mg/l}$ ، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز  $2\text{ g/l}$ ، زمان ۳۰ دقیقه)



که در آن  $q_e$  و  $q_t$  میزان کروم جذب شده (mg/g) به ترتیب در زمان تعادل و زمان  $t$  می باشند.

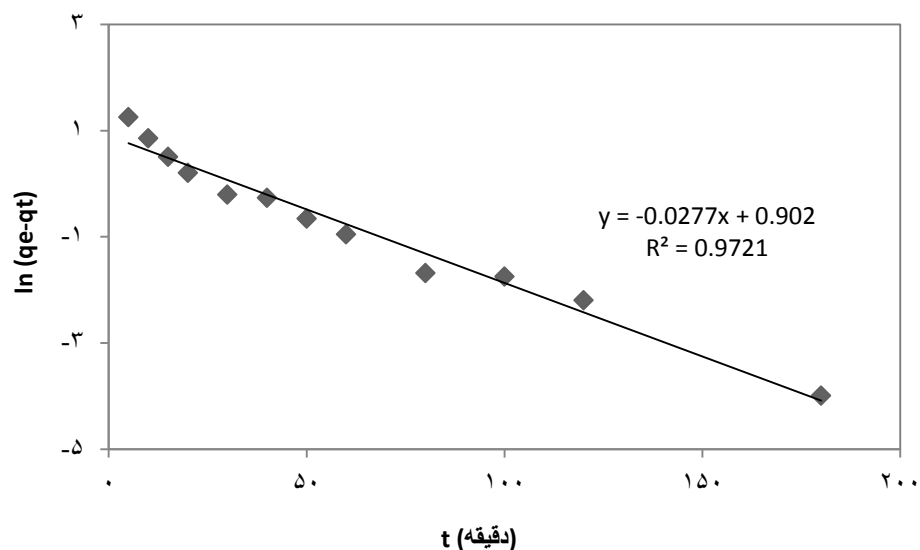
$K_1$  ثابت سرعت واکنش در سینتیک درجه اول کاذب و  $K_2$  ثابت سرعت واکنش در سینتیک درجه دوم کاذب می باشد (۸).

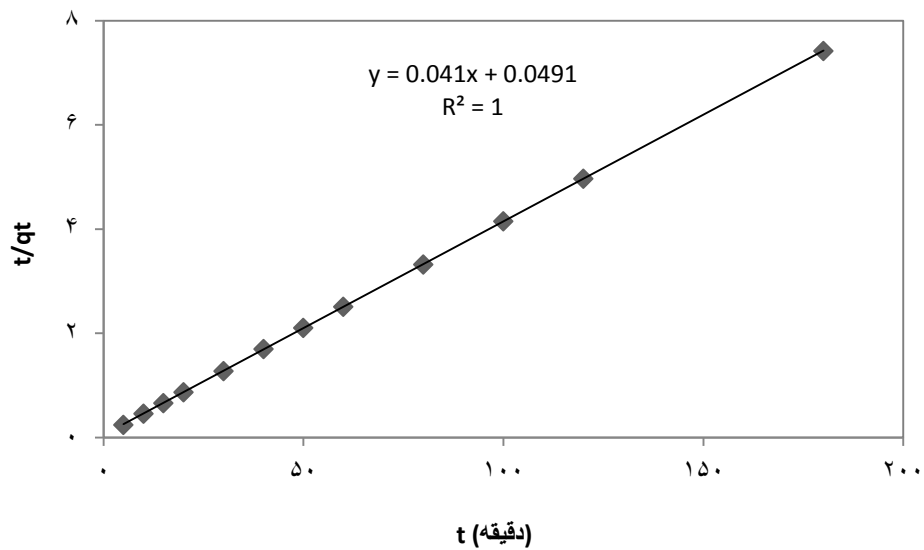
براساس نتایج حاصل از آزمایش سینتیک جذب که در شکل ۷ الف و ب نشان داده شده است، ضرایب همبستگی در سینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب به ترتیب برابر ۰/۹۷ و ۱ می باشد در نتیجه مشخص می شود که سینتیک جذب کروم توسط کربن فعال بارگذاری شده با نانوذره ی اکسید روی، از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می کند.

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

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

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





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

#### بحث

pH، کارایی جذب برای هر دو جاذب RHC و SDC کاهش می یابد و حداکثر جذب برای هر دو جاذب در pH=۲ مشاهده شده است (۸). نتایج این تحقیق با نتایج Gupta و همکاران (۲۰۱۰) نیز همخوانی دارد (۶). همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف روندی کاهشی را نشان می دهد. با توجه به اینکه جاذب دارای محل های فعال و در دسترس محدودی می باشد که در غلظت های بالا اشباع می گردد و در نتیجه با کاهش غلظت اولیه محلول، مقدار یون های کروم موجود در محلول کاهش می یابد و نسبت سطوح در دسترس به یون های کروم افزایش می یابد که نتیجه آن جذب بالاتر آلاینده با مقدار ثابت جاذب به دست خواهد آمد (۲۱). در مطالعه ای که Gao و همکاران (۲۰۰۸) بر روی جذب کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی با زائادات کشاورزی نی برنج انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی راندمان حذف کاهش می یابد (۲۲).

میزان جذب کروم شش ظرفیتی شدیداً وابسته به pH محلول می باشد. نتایج نشان می دهد که بالاترین درصد حذف کروم شش ظرفیتی برای جاذب ها در pH=۲ بوده است (۵). می توان کاهش جذب با افزایش pH را اینگونه بیان کرد که در pH های پایین فرم غالب کروم شش به صورت  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{HCrO}_4^-$  است و همچنین یون های  $\text{H}^+$  اطراف جاذب افزایش یافته است در نتیجه نزدیک شدن یون های بار منفی به سمت جاذب افزایش و میزان جذب بیشتر می گردد (۸). از سوی دیگر در pH های بالا شارژ سطح جاذب منفی می شود و لذا تمایل به جذب آنیون های مورد نظر کاهش می یابد. این پدیده را می توان این گونه توجیح کرد که در pH های بالا به علت تغییر شکل  $\text{HCrO}_4^{2-}$  به  $\text{CrO}_4^{2-}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و همچنین جذب  $\text{OH}^-$  بر روی سطح جاذب، در رقابت با آنیون های  $\text{CrO}_4^{2-}$ ، ظرفیت جذب کاهش می یابد (۲۱). در تحقیق Bansala و همکاران (۲۰۰۹) نیز مشخص شده است که با افزایش

ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس را تأیید می کنند. با مقایسه ظرفیت جذب دو جاذب می توان به وضوح استنباط کرد که با بارگذاری نانوذرات اکسید روی بر روی کربن فعال توانایی جذب کروم شش ظرفیتی به طور چشم گیری افزایش یافته است. این امر سبب می شود که علاوه بر داشتن خواص کربن فعال مانند تخلخل و سطح وسیعی از خلل و فرج و جذب بالا، وجود نانوذرات دارای نسبت سطح به حجم زیادتر از کربن فعال می تواند سبب افزایش راندمان حذف و در نتیجه آن افزایش ظرفیت جذب شوند که نتایج مطالعه ی اخیر هم این امر را نشان می دهد، به طوری که ظرفیت جذب کروم توسط کربن فعال در زمان تماس ۳۰ دقیقه  $17/2 \text{ mg/g}$  و برای کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی در همین زمان  $23/45 \text{ mg/g}$  می باشد، یعنی ظرفیت جذب کروم توسط کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی  $6/111 \text{ mg/g}$  بالاتر از میزان جذب کروم با کربن فعال در زمان تماس ۳۰ دقیقه میباشد. پس میزان جذب کروم توسط کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی به مراتب بالاتر از کربن فعال می باشد.

با توجه به شکل ۵ راندمان حذف کروم با افزایش میزان سرعت اختلاط افزایش یافته است که دلیل آن، می تواند حرکت و جابجایی جاذب در محیط مائی باشد که سبب سرعت بخشیدن تماس کروم با محل های فعال روی جذب می شود (۲۴). با توجه به شکل ۵ افزایش میزان جذب تا سرعت  $200 \text{ rpm}$  بوده و از آن به بعد تغییر چندانی در افزایش میزان راندمان مشاهده نشده است که مطالعه ی حذف کروم با استفاده از کربن فعال اصلاح شده با آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات نقره توسط کاکاوندی و همکاران هم این پدیده را تایید می کند و علت آن را مقاومت لایه های مرزی بیان کرده است (۹).

با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش می یابد اما برخلاف آن ظرفیت جذب با افزایش میزان جاذب روندی معکوس دارد، این امر به این دلیل است که سطح جاذب بیشتری در جذب کروم شش ظرفیتی شرکت می کند. افزایش مقدار جاذب تا یک مقدار مشخص باعث افزایش کارایی حذف میگردد. اما پس از این مقدار راندمان ثابت بوده و تغییر چندانی مشاهده نمی شود (۶). در این تحقیق مقدار  $2 \text{ g/l}$  جاذب به عنوان بهینه انتخاب گردید که هم از لحاظ حذف بالای کروم شش ظرفیتی و هم از لحاظ اقتصادی ایده آل است. همچنین نتایج تحقیق Correa و همکاران (۲۰۰۹) نشان داد با افزایش دوز جاذب از  $0/02$  به  $0/08$  کارایی جذب افزایش می یابد اما افزایش مقدار جاذب به بیش از  $0/08$  تاثیر چشمگیری بر روی روند جذب ندارد (۲۳).

شکل ۴ اثر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب کربن فعال و کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی را نشان می دهد، که با افزایش زمان تماس مقدار جذب کروم برای هر دو جاذب افزایش یافته است. افزایش زمان تماس سبب می شود تا کروم موجود در محلول فرصت بیشتری برای پیدا کردن محل آزاد جهت جذب پیدا کند (۲۴). همچنین این پدیده می تواند به دلیل استفاده سریع محل های در دسترس روی سطح جاذب نیز نسبت داده شود (۲۵). زمان صرف شده برای دستیابی شرایط تعادل به منظور دانستن میزان کارایی و امکان سنجی استفاده از جاذب برای حذف آلاینده های مهم می باشد. این زمان مورد نیاز برای رسیدن به شرایط تعادل وابسته به ماهیت و مقدار جاذب می باشد (۲۶، ۲۷).

مطالعاتی همچون استفاده از پودر درخت اکالیپتوس برای حذف کروم توسط Sarin و همکاران و حذف یون های کروم (VI) از محیط آبی با استفاده از پوسته ی گردو، فندق و بادام توسط Erol و همکاران (۲۵). افزایش

آبی، توسط کربن ضایعات کشاورزی انجام دادند، سینتیک جذب از معادلات درجه دوم کاذب تبعیت نمود (۸). با محاسبه  $K_2$  مشخص شد که سرعت واکنش جذب کروم شش ظرفیتی بر روی کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی برابر با  $10^{-3} \times 34 \text{ mg/g.min}$  می باشد.

#### نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که pH بهینه برای کربن فعال بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی برابر با ۲ بوده و با افزایش زمان واکنش و مقدار جاذب راندمان حذف افزایش یافته و ظرفیت جذب روندی معکوس را نشان می دهد. با افزایش دما ظرفیت جذب افزایش یافته که نشان می دهد واکنش گرماگیر بوده و فرایند جذب از واکنش درجه دوم کاذب تبعیت می کند. نتایج به طور کلی نشان داد که بارگذاری نانوذرات اکسید روی با نسبت بسیار پایین ۱٪ بر روی کربن فعال می تواند کارایی حذف فرایند جذب کربن فعال تولیدی را به طور چشم گیری افزایش دهد. به طوری که ظرفیت جذب نهایی را حدود  $7 \text{ mg/g}$  افزایش داده است؛ در نتیجه نانو ذرات تولیدی به روش سنتز سبز بارگذاری شده بر روی کربن فعال نقش بسیار موثری در افزایش ظرفیت جذب کربن فعال دارد.

#### تشکر و قدردانی

این طرح با حمایت مادی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گردیده است که بدین وسیله کمال تشکر و قدردانی را داریم.

افزایش میزان راندمان و ظرفیت جذب با افزایش دما را نشان می دهد. این افزایش در ظرفیت جذب می تواند ناشی از افزایش انرژی جنبشی جاذب در پی افزایش دما باشد، که باعث افزایش برخورد بین جاذب و رسوبات می شود که نتیجه ی آن افزایش جذب روی سطح جاذب می باشد و در دمای بالا به علت پارگی باند های عاملی از سطح جاذب، محل های فعال جذب افزایش یافته در نتیجه میزان جذب نیز افزایش می دهد (۲۸). این افزایش جذب می تواند ناشی از افزایش میزان نفوذ درون خلل و فرج جاذب در دما های بالا و ایجاد برهم کنش بین جاذب و ماده ی جذب شونده باشد (۲۶، ۲۱). از طرفی چون با افزایش دما میزان جذب افزایش یافته است و مقدار آنتالپی مثبت بدست آمده، واکنش گرماگیر است که مطالعه ی Karthikeyan و همکاران بر روی جذب کروم از محیط آبی توسط خاک اره ی کربن فعال هم این پدیده را تایید می کند (۲۱). پارامتر های ترمودینامیکی نشان می دهد که واکنش غیر خودبخودی است و مقدار انرژی آزاد گیبس مثبت بدست آمده است. مثبت شدن انرژی آزاد گیبس می تواند ناشی از پوشش هیدراتاسیون یون های کروم باشد که انتشار درون کانال های کربن را افزایش می دهد (۲۹)، که سبب افزایش راندمان حذف با افزایش دما می شود. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش سینتیک مشخص شده که فرایند جذب با ضریب همبستگی بسیار بالا از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می کند، که این امر نشان دهنده جذب شیمیایی بین جاذب و جذب شونده می باشد (۳۰). Bansala و همکاران، جذب کروم شش را در محلول های

## منابع

1. Jing jP, Jun J, Ren kX. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/FeSO<sub>4</sub> combined with peanut straw biochar. *Chemosphere*. 2014;101:71-6.
2. Ahmad B A, Mangwandi C, Ala'a H A-M, Gavin M W, Stephen J A, Mohammad N.M A. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2011.
3. S N, A S, A.B M. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI). *Bioresource Technology*. 2013;137:94-100.
4. Bayat B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: II. The case of chromium (VI) and cadmium (II). *Journal of Hazardous Materials*. 2002;95(3):275-90.
5. Limei W, Libing L, Guocheng L, Faxiang Q, Yujuan H, Xiaoyu W. Micro-electrolysis of Cr (VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;254-255:277-83.
6. Vinod K G, Arshi R, Arunima N. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;342:135-41.
7. Zhongren Y, Samantha E B, Jinwen W, James E. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166:74-8.
8. Manjeet B, Diwan S, V.K G. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171:83-92.
9. Babak K, Roshanak RK, Mahdi F, Amir Hossein M, Ali E, Ali A, et al. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2014;115.(۱۲)
10. Agnieszka G-P, Marek M, Stanisław P, Dariusz S. Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*. 2011.
11. Mahmood-ul-Hassan M, Vishandas S, Ejaz R, Muhammad Y. Removal of Cd ,Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes. 2015.
12. Mehroang G, Maryam G, Syamak NK, Reza S, Ali D. Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19:1209-17.
13. M G, B S, A AP, Sahraei R, A D, C D. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2012;187:13341.

14. Shahwan T, Abu Sirriah S, Nairat M, Boyacı E, Eroğlu AE, Scott TB, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(1):258-66.
15. Prasad KS, Gandhi P, Selvaraj K. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As(III) and As(V) from aqueous solution. *Applied Surface Science*. 2014;317:1052-9.
16. Weng X, Huang L, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products*. 2013;51:342-7.
17. Huang L, Weng X, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;130:295-301.
18. Machado S, Stawiński W, Slonina P, Pinto AR, Grosso JP, Nouws HPA, et al. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Science of The Total Environment*. 2013;461-462:323-9.
19. Wang T, Lin J, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*. 2014;83:413-9.
20. APHA A, WEF. standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2<sup>nd</sup> ed 2005.
21. T K, S R, Miranda LR. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2005:192-9.
22. Hui G, Yunguo L, Guangming Z, Weihua X, Ting L, Wenbin X. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—Rice straw. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;150:446-52.
23. F G-C, J Jn-B. Chromium (VI) adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162:1178-84.
24. Barikbin B, Mosavi M, Shahriari T, Khodadadi M, Taghizadeh A, Khosravi R. Review of Harmel removal of hexavalent chromium by using powder from aqueous . *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2013;5(3):557-63.
25. Erol P, T uA. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;155:378-84
26. G.S A, Bhuptawat HK, Sanjeev C. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. *Bioresource Technology*. 2006;97:949-56.
27. M D ,M K, A M, M Me. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial

wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*. 2002;6:533-40.

28. Emine M, Yasar N, Murat D. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials B* 138. 2006:142-51.

29. R.M S, C.F C, M.A.S.D B, C.R.G T. Adsorption of chromium ions in activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2007;132:355-62.

30. Yuan P, Fan M, Yang D ,He H, Liu D, Yuan A, et al. Montmorillonite -supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *J Hazardous Mat* 2009;166:821-9.

## Green synthesis of ZnO nanoparticles and its loading on produced activated carbon to investigation of removal efficiency of hexavalent chromium

**Mehdi Fazlzadeh:** Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran. m.fazlzadeh@gmail.com

**Fatemeh Alsadat Arghavan:** MSc student of Environmental Health Engineering, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran. fatemeh.arghavan71@gmail.com

**Athar Entezari:** MSc student of Environmental Health Engineering, School of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran. eathar561@gmail.com

**\*Rasoul Khosravi:** PhD student of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran (\*Corresponding author). khosravi.r89@gmail.com

### Abstract

**Background and Objectives:** Nowadays, the use of nanoparticles has been certain interest for the removal of environmental pollutants by researchers. Various methods used for the synthesis of nanoparticles that green synthesis of nanoparticles using plants extracts is a new, low cost and environmentally friendly method. The aim of this study was to synthesize ZnO nanoparticles from powdered Peganum harmala seeds and its loading effect onto powered activated carbon prepared from Peganum harmala seeds was investigated for removal of hexavalent chromium from aqueous environments.

**Materials and Methods:** The experimental study was performed in a batch system. Peganum harmala seeds extracts were used to synthesis ZnO nanoparticle and then ZnO nanoparticles were coated onto powdered activated carbon produced from Peganum harmala seeds. The chromium was measured at a wavelength of 540 nm using a UV–vis spectrophotometer.

**Results:** The result showed that loading ZnO nanoparticles with mass ratio 1 % on activated carbon can significantly increase adsorption capacity of hexavalent chromium. The optimum pH was obtained equal to 2. By increasing adsorbent dosage and contact time, adsorption efficiency was increased. Also, by increasing Cr (VI) concentration, removal efficiency was decreased. Adsorption process with very high  $R^2$  tended to fit with the pseudo-second order kinetic.

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

**Key words:** Green synthesis, activated carbon, hexavalent chromium, treatment



