



## Treatment of synthetic wastewater containing Cr(VI) using novel magnetic nanocomposite of Chitosan/EDTA/CeZnO under UV irradiation

M. Sheikh Hosseini<sup>1</sup>, M. Delnavaz<sup>1\*</sup>, A. Shakeri<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Civil Engineering Department, Kharazmi University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran

### Review History:

Received: Mar. 07, 2020

Revised: Aug. 23, 2020

Accepted: Aug. 24, 2020

Available Online: Sep. 10, 2020

### Keywords:

Magnetic chitosan

Nanocomposite

EDTA

Hexavalent chromium

Industrial wastewater

**ABSTRACT:** Because of the increasing use of chromium in various industries, water pollution with chromium has become a significant problem. Hexavalent chromium (Cr (VI)) is known as a toxic substance for aquatic organisms, animals and humans and as a carcinogen, so it is very important to treat this type of wastewater. In the present study, a new magnetic nanocomposite EDTA/Chitosan/CeZnO (MEC-CeZnO) was synthesized and used to remove heavy metal ions of Cr (VI) from an aqueous solution. The morphology, structure, and properties of the new MEC-CeZnO magnetic nanocomposite were identified by SEM, EDX, and XRD methods and the effect of various parameters such as initial pH, contact time and initial Cr (VI) concentration on system efficiency was investigated. The results showed that MEC-CeZnO nanoparticles with an average diameter of less than 45 nm, had the best performance of Cr (VI) regeneration at an input concentration of 10 mg/L, pH of 3 and retention time equal to 180 minutes. Also, process kinetic studies showed that the results of Cr (VI) reduction process follow the second-order kinetic model. Finally, the reusability of nanocomposites was tested in 5 cycles; the results showed high efficiency of 90% of nanocomposites in the reduction of metal ions.

### 1- Introduction

The rapid growth of industrialization has led to the release of toxic heavy metals into receiving water sources. Among heavy metals, chromium (Cr) is one of the toxic pollutants produced by plating, leather tanning, metal fabrication, textile and chromate industries [1]. In 2007, the US Environmental Protection Agency (EPA) reported a maximum of 100 g / L of chromium in drinking water, and the World Health Organization (WHO) set a maximum of chromium in natural waters and wastewater at 0.05 mg / L and a maximum concentration. The permissible chromium in irrigation water is reported to be 0.01 mg / L. Extensive physical and chemical processes for the removal of chromium from wastewater such as filtration[2], electrochemical deposition [3], adsorption[4, 5], reduction by iron nanoparticles [6], and membrane systems or ion exchange processes [7, 8] in is available. Among these methods, ion adsorption is the most economically desirable method, while it is also technically easy [9].

Chitosan is a polymer with excellent properties for the adsorption of heavy metal ions due to the presence of amino groups (-NH<sub>2</sub>) in its structure that interact with metal ions in solution by ion exchange and complex reactions[10]. EDTA not only acts as a cheap and environmentally friendly binder but also as a multi-toothed ligand along with chitosan, which helps in the adsorption of metal ions [4]. To remove organic

pollutants and reduce heavy metals, an advanced oxidation process using Ce-modified ZnO has been recognized as an efficient method [11].

Alizadeh et al. Used an EDTA-modified chitosan magnetic composite and TiO<sub>2</sub> photocatalyst to remove cadmium heavy metal and phenol organic matter simultaneously, and the best state of cadmium heavy metal adsorption was obtained at pH = 6-5 at 209 mg/g [4]. In the present study, a new MEC-CeZnO magnetic nanocomposite was synthesized to remove Cr (VI).

### 2- Methodology

The chemicals used, including chitosan and ferrous sulfate, were purchased from Sigma-Aldrich and zinc nitrate, cerium nitrate and other chemicals used by the German company Merck. To prepare the nanocomposite, first Ce-modified ZnO photocatalytic particles were produced by sol-gel method [11] and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles were produced by chemical co-precipitation method [12]. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nuclei were then attached to the chitosan polymer chain by an EDTA linker. Finally, mixtures containing magnetic chitosan and CeZnO nanoparticles were combined and the nanocomposite was prepared.

For experiments, Cr (VI) stock solution was prepared at a concentration of 500 mg / L by dissolving 1.414 g of potassium dichromate salt in one liter of distilled water. Other required concentrations of chromium solution were made from the

\*Corresponding author's email: delnavaz@khu.ac.ir



mother solution by sequential dilution method. Changes were made depending on the studied parameters such as initial pH (7-3), process time (180, 120, 60, 30 min) and chromium ion concentration (40, 30, 20, 10 mg / L). The samples were placed in a quartz chamber for complete mixing on a UV mixer. At the end of the experiments, the nanocomposite was separated from the solution by a magnet and finally the colorimetric method was used to measure the metal ions remaining in the solution.

### 3- Results and Discussion

The shape and structure of the synthesized nanocomposites in this study were determined using TEM, SEM, EDX, XRD and BET analyzes. The specific surface area and the average pore diameter of MEC-CeZnO nanocomposite were 210 g / m<sup>2</sup> and 45 nm, respectively, indicating the successful synthesis of the nanocomposite due to the increase in surface area and the reduction of pores compared to the synthesized CeZnO particles.

One of the important parameters in the efficiency of the photocatalytic process is the initial pH of the solution. Therefore, in this study, its effect on the removal of Cr (VI) was studied by changing the initial pH of the solution. pH was studied at three different levels (3, 5, 7) at initial concentrations (10, 20, 30 and 40 mg / l) and at a constant concentration of 500 mg / L nanocomposite and a residence time of 180 minutes. At different concentrations, with increasing pH, the efficiency of the process in removing Cr (VI) decreases. For example, at a concentration of 10 mg / L with increasing pH, the efficiency decreased by 20%, from 77% at pH = 3 and to 58% at pH = 7 in 180 minutes.

In order to investigate the effect of increasing concentration on Cr (VI) removal efficiency, concentration changes were tested at four different levels (10, 20, 30 and 40 mg / L) and each at different pH (3, 5 and 7). Also, the concentration of nanocomposite used was constant and equal to 500 mg / L and the residence time was 180 minutes. At pH = 3, with increasing concentration from 10 to 40 mg / l, the removal efficiency decreased by 33% and from 77% at 10 mg / L to 44% at 40 mg / L. The results indicate that the removal efficiency decreases with increasing concentration.

The effect of process retention time on Cr (VI) adsorption on Cr at the initial concentration of 10 mg / L and pH = 3 was investigated and the results showed that over time, Cr (VI) removal efficiency increased and 77% efficiency in 180 minutes achieved. The highest rate of chromium removal was 45% in the first 30 minutes and a 32% increase in efficiency from 30 to 180 minutes.

The efficiency of the nanocomposite during reuse was evaluated in 5 cycles. For this purpose, 5 containers with a volume of 100 ml with pH = 7 containing Cr (VI) with a concentration of 40 mg / L were prepared and 500 mg / L of nanocomposite was added to the first container. After 180 minutes, the nanocomposite was collected by the magnet and washed with 0.1 M NaOH and distilled water and added to the next sample container. In the end, the final adsorption of Cr (VI) solution from each cycle was read in a

spectrophotometer. The results show that the efficiency of the photocatalyst after five reuses to remove chromium had an efficiency of over 90%.

The rate of the reduction process, which is considered in the design of experiments, was evaluated. For this purpose, the Langmuir-Hinshelwood kinetic model, which is commonly used to express the heterogeneous catalytic process, was used [13].

### 4- Conclusions

By examining the effect of pH parameters, initial Cr (VI) concentration and process time, the best removal performance was obtained at pH=3, initial concentration of 10 mg / L of Cr (VI) and equilibrium time of 180 minutes.

The results of nanocomposite reuse tests showed high efficiency of 90% of MEC-CeZnO nanocomposite at the end of 5 cycles.

The Cr (VI) reduction process by the MEC-CeZnO magnetic nanocomposite followed the Langmuir-Hinshelwood quadratic kinetic model.

The use of MEC-CeZnO magnetic nanocomposite as a safe and high-efficiency adsorbent will be useful in removing biodegradable contaminants from industrial wastewaters.

### References

- [1] N.N. Thinh, P.T.B. Hanh, T.V. Hoang, V.D. Hoang, N. Van Khoi, T. Dai Lam, Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr (VI) from aqueous solution, *Materials Science and Engineering: C*, 33(3) (2013) 1214-1218.
- [2] C. Das, P. Patel, S. De, S. DasGupta, Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis, *Separation and purification technology*, 50(3) (2006) 291-299.
- [3] N. Kongsrichaorn, C. Polprasert, Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process, *Water Science and Technology*, 34(9) (1996) 109-116.
- [4] B. Alizadeh, M. Delnavaz, A. Shakeri, Removal of Cd (II) and phenol using novel cross-linked magnetic EDTA/chitosan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Carbohydrate polymers*, 181 (2018) 675-683.
- [5] E. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab, Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion, *Carbohydrate polymers*, 86(3) (2011) 1306-1312.
- [6] J. Liu, C. Wang, J. Shi, H. Liu, Y. Tong, Aqueous Cr (VI) reduction by electrodeposited zero-valent iron at neutral pH: Acceleration by organic matters, *Journal of hazardous materials*, 163(1) (2009) 370-375.
- [7] R. Güell, E. Anticó, V. Salvadó, C. Fontàs, Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr (VI) at trace levels, *Separation and purification technology*, 62(2) (2008) 389-393.
- [8] T. Sardohan, E. Kir, A. Gulec, Y. Cengeloglu, Removal of Cr (III) and Cr (VI) through the plasma modified and unmodified ion-exchange membranes, *Separation and purification technology*, 74(1) (2010) 14-20.
- [9] L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, H. Qiu, Preparation of

- magnetic modified chitosan and adsorption of Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 88(2) (2011) 574-581.
- [10] W.W. Ngah, L. Teong, M.M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, Carbohydrate polymers, 83(4) (2011) 1446-1456.
- [11] M. Sheydaei, M. Fattahi, L. Ghalamchi, V. Vatanpour, Systematic comparison of sono-synthesized Ce-, La-and Ho-doped ZnO nanoparticles and using the optimum catalyst in a visible light assisted continuous sono-photocatalytic membrane reactor, Ultrasonics sonochemistry, 56 (2019) 361-371.
- [12] X. Chen, W. Zhang, X. Luo, F. Zhao, Y. Li, R. Li, Z. Li, Efficient removal and environmentally benign detoxification of Cr (VI) in aqueous solutions by Zr (IV) cross-linking chitosan magnetic microspheres, Chemosphere, 185 (2017) 991-1000.
- [13] M. Rezaei, S. Salem, Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: degradation and kinetics, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 167 (2016) 41-49.

#### HOW TO CITE THIS ARTICLE

M. Sheikh Hosseini, M. Delnavaz, A. Shakeri, Treatment of synthetic wastewater containing Cr(VI) using novel magnetic nanocomposite of Chitosan/EDTA/CeZnO under UV irradiation, Amirkabir J. Civil Eng., 53(9) (2021) 817-820.

DOI: [10.22060/ceej.2020.18062.6753](https://doi.org/10.22060/ceej.2020.18062.6753)







## تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت جدید مغناطیسی EDTA/ کیتوزان/CeZnO تحت تابش نور UV

محمد دلنواز<sup>۱\*</sup>، معصومه شیخ حسینی<sup>۱</sup>، علیرضا شاکری<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران  
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۷  
بازنگری: ۱۳۹۹/۰۶/۰۲  
پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۳  
ارائه آنلاین: ۱۳۹۹/۰۶/۲۰

### کلمات کلیدی:

کیتوزان مغناطیسی  
نانو کامپوزیت  
EDTA  
کروم شش ظرفیتی  
فاضلاب صنعتی

**خلاصه:** با توجه به استفاده روز افزون از کروم در صنایع مختلف، آلودگی آب با کروم به یک مشکل قابل توجه در جهان تبدیل شده است. کروم شش ظرفیتی (Cr(VI)) به عنوان یک ماده سمی برای موجودات آبی، حیوانات و انسان و به عنوان یک عامل سرطانزا شناخته شده است بنابراین تصفیه این نوع فاضلاب از اهمیت بالایی برخوردار است. در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید EDTA/کیتوزان/CeZnO (MEC-CeZnO) تولید و برای حذف یون‌های فلز سنگین (Cr(VI)) از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. مورفولوژی، ساختار و ویژگی‌های نانوکامپوزیت جدید مغناطیسی MEC-CeZnO توسط روش‌های XRD، EDX، SEM، شناسایی و تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH اولیه، زمان تماس و غلظت اولیه (Cr(VI)) در راندمان سیستم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانو ذرات MEC-CeZnO با میانگین قطر کمتر از ۵۰ نانومتر، بهترین عملکرد احیاء (Cr(VI)) در غلظت ورودی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۳ و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه داشته است. همچنین مطالعات سینتیک فرآیند نشان داد که نتایج فرآیند احیاء (Cr(VI)) از مدل سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کنند. در نهایت قابلیت استفاده مجدد از نانوکامپوزیت در ۵ سیکل مورد آزمایش قرار گرفت؛ نتایج حاکی از راندمان بالای ۹۰٪ نانوکامپوزیت در احیاء یون‌های فلزی، در هر بار استفاده مجدد از نانوکامپوزیت بود.

و ۱ mg/L می‌باشد. متداول ترین حالت اکسیداسیون Cr در طبیعت به صورت Cr(III) و Cr(VI) است. Cr(VI) خطرناک‌تر از Cr(III) است، زیرا می‌تواند به عنوان  $CrO_4^{2-}$  یا  $HCrO_4^-$  از طریق غشاهای سلولی پخش شود و مولکول‌های بیولوژیکی را اکسید کند [۲]. فرایندهای فیزیکی و شیمیایی گسترده‌ای برای حذف کروم از فاضلاب مانند فیلتراسیون [۳]، رسوب الکتروشیمیایی [۴]، جذب [۵ و ۶]، احیا توسط نانو ذرات آهن [۷] و سیستم‌های غشایی یا فرآیند تبادل یونی [۸ و ۹] در دسترس است. در بین این روش‌ها، جذب یونی از نظر اقتصادی مطلوب‌ترین روش است، در حالی که از لحاظ فنی نیز آسان است [۱۰].

کیتوزان پلیمری است که به دلیل حضور گروه‌های آمینه ( $NH_2^-$ ) در ساختار خود که با یون‌های فلزی در محلول توسط تبادل یونی و واکنش‌های پیچیده تعامل دارند دارای خواص بسیار خوبی برای جذب یون‌های فلزات سنگین است [۱۱]. جاذب‌های نانو نمی‌توانند به راحتی از محلول آبی با تصفیه یا سانتریفیوژ جدا شوند، لذا استفاده از فناوری جاذب مغناطیسی برای حل این مشکلات زیست محیطی در سال‌های اخیر مورد توجه چشم‌گیری

### ۱- مقدمه

آلودگی آب توسط فلزات سنگین سمی که ناشی از تخلیه فاضلاب صنعتی به منابع آب‌های پذیرنده است یک مشکل زیست محیطی در سراسر جهان به شمار می‌آید. رشد سریع صنعتی سازی منجر به انتشار فلزات سنگین سمی به منابع آب‌های پذیرنده شده است. در بین انواع فلزات سنگین، کروم (Cr) یکی از آلاینده‌های سمی است که توسط صنایع آب‌کاری، برنزه کردن چرم، ساخت و تکمیل فلز، صنایع نساجی و تهیه کرومات تولید می‌شود [۱]. در سال ۲۰۰۷ آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، حداکثر حد مجاز کروم در آب آشامیدنی را  $100 \mu g/L$  گزارش و سازمان بهداشت جهانی (WHO) نیز حد مجاز کروم در آب‌های طبیعی و فاضلاب‌ها را  $0.05 mg/L$  و حداکثر غلظت مجاز کروم در آب آبیاری را  $0.1 mg/L$  گزارش کرده است. استاندارد تخلیه پس‌آب برای کروم شش ظرفیتی طبق استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران نیز برای تخلیه به آب‌های سطحی، چاه جاذب و مصارف کشاورزی و آبیاری به ترتیب برابر  $0.5$ ،  $1$

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: delnavaz@khu.ac.ir



از جمله Cr(VI) بررسی شد. نتایج نشان داد با توجه به نوع فلز سنگین، عملکرد فتوکاتالیست ZnO متفاوت است [۱۸]. عزیزاده و همکاران از کامپوزیت مغناطیسی کیتوزان اصلاح شده با EDTA و فتوکاتالیست  $TiO_2$  جهت حذف همزمان فلز سنگین کادمیوم و ماده آلی فنول استفاده کردند و بهترین حالت جذب فلز سنگین کادمیوم در  $pH=5-6$  به میزان  $20.9 \text{ mg/g}$  به دست آمد [۵].

در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید MEC-CeZnO برای حذف Cr(VI) سنتز گردید. در فرآیند حذف فتوکاتالیستی کروم (شش ظرفیتی) فرایند احیاء روی می‌دهد. بدین صورت که با تابیدن نور در حضور فتوکاتالیست مولکول‌های کروم شش ظرفیتی به کروم با ظرفیت دو، سه، چهار و بعضاً پنج ظرفیت تبدیل می‌شوند. این مولکول‌های کروم با ظرفیت پایین‌تر از کروم شش ظرفیتی، بی‌خطر بوده ولی در صورت عدم وجود نور و فتوکاتالیست قابلیت ترکیب مجدد و تشکیل کروم شش ظرفیتی را دارند. به همین دلیل محققان در این مطالعه تصمیم گرفتند در کنار فتوکاتالیست از جاذب نیز استفاده کنند تا مولکول‌های تجزیه شده کروم توسط جاذب از محلول‌های آبی حذف شوند، به همین دلیل جاذب کیتوزان به کار برده شد. این کامپوزیت در مقیاس نانو، توسط اتصال دهنده تثبیت شده و سازگار با محیط زیست EDTA تولید و توسط آنالیزهای SEM، EDX و XRD شناسایی و میزان حذف یون‌های Cr(VI) در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت سینتیک فرایند تعیین شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد مصرف شامل کیتوزان (با درجه استیل زدایی ۸۵-۷۵٪ و وزن مولکولی  $322 \text{ g/mol}$ ) و فرس سولفات ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) از شرکت سیگما-آلدیج و نیترات روی ( $Zn(NO_3)_2$ )، نمک سریم نیترات ( $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ ) و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. آلاینده مورد آزمایش، دی کرومات پتاسیم بود که مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

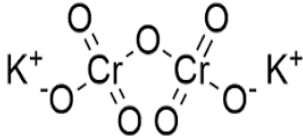
در این تحقیق از دستگاه از pH مدل HQD40 متر Hach ساخت کشور آمریکا، همزن مغناطیسی Velp ساخت کشور ایتالیا، ترازوی دیجیتالی And مدل GL300 ساخت کشور ژاپن، دستگاه امواج فراصوت (اولتراسونیک) Elma ساخت کشور آلمان، دستگاه ساترفیوژ مدل BS400، آون و کوره ساخت شرکت شیماز ایران استفاده شد. همچنین برای بررسی مورفولوژی کامپوزیت، اندازه نانوذرات و تجزیه و تحلیل خصوصیات

قرار گرفته است [۱]. معمولاً جاذب‌های مغناطیسی از طریق یک اتصال دهنده در محیط امولسیون تهیه می‌شوند. با این حال اتصال دهنده‌های رایج مانند گلو تار آلدهید و اپی کلرو هیدرین پتانسیل بالایی در سمیت دارند و این فرآیند با درگیر کردن گروه‌های عملکردی، منجر به کاهش قابل توجه جذب یون‌های فلزی می‌شود. بنابراین نیاز به یک اتصال دهنده غیرسمی و دارای گروه‌های عملکردی برای اصلاح سطح جاذب احساس می‌شود. EDTA نه تنها نقش اتصال دهنده‌ای ارزان و سازگار با محیط زیست را بازی می‌کند بلکه به عنوان لیگاند‌های چند دندانه‌ای در کنار کیتوزان در جذب یون‌های فلزی کمک می‌کند [۵]. در راستای حذف آلاینده‌های آلی و احیاء فلزات سنگین نیز فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از ZnO اصلاح شده با سریم به عنوان روشی کارآمد شناخته شده است [۱۲].

در مطالعه Gokila و همکاران از نانو کامپوزیت آلجینات/کیتوزان در سال ۲۰۱۷ برای حذف Cr(VI) استفاده شد [۱۳]. Nithya [۱۴] و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶ برای حذف Cr(VI) از نانوکامپوزیت کیتوزان/سیلیکاژل استفاده شد. Repo و همکاران به بررسی خواص جذب سطحی کیتوزان-EDTA در محلول‌های آبی حاوی کبالت (II) و Ni ((II) پرداختند. برای این منظور، لیگاند‌های EDTA بر روی ماتریس پلیمر کیتوزان تثبیت شد. جذب کبالت (II) و Ni (II) توسط جاذب آماده شده با شرایط متفاوت pH محلول، گروه کاربردی، زمان تماس و غلظت فلزات مطالعه شد. بازده جذب مورد مطالعه  $93/6\%$  و  $99/5\%$  برای  $\text{mg/L}$  ۱۰۰ از کبالت (II) و Ni (II) در شرایط دوز جاذب  $2 \text{ mg/L}$  به دست آمد. سینتیک فرایند نیز در هر دو حالت از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت میکرد. در مطالعه Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۶، از کامپوزیت کیتوزان/اکسید گرافن اصلاح شده برای حذف Cr(VI) استفاده شد. در این مطالعه از TEM، SEM، XRD و FT-IR برای مشخصه یابی به کار برده شد و نتایج نشان داد سینتیک این آزمایش از شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذره‌ای و ایزوترم جذب از لانگمویر و فرنرلیچ پیروی می‌کند [۱۵]. در مطالعه Chen و همکاران در سال ۲۰۱۷، از کیتوزان مغناطیسی اتصال داده شده با Zr(VI) برای جذب Cr(VI) استفاده شد و نتایج حداکثر جذب  $280/97 \text{ mg/g}$  در  $pH=4$  را حاصل شد [۱۶]. در سال ۲۰۱۶ دهقانی و همکاران در حذف Cr(VI) با استفاده از فرآیند فتوکالیستی  $UV/H_2O_2$  به این نتیجه رسیدند که در فرآیند فتوکاتالیستی کروم سمی (VI) قابلیت احیاء به کروم (III) را دارد [۱۷]. همچنین در مطالعه‌ی Le و همکاران در سال ۲۰۱۹، اثر فتوکاتالیست ZnO در احیاء گروهی از فلزات سنگین

جدول ۱. مشخصات آلاینده مورد آزمایش

Table 1. Specifications of tested contaminate

|   |                       |
|---|-----------------------|
| پتاسیم دی کرومات  | نوع آلاینده<br>مشخصات |
| $K_2Cr_2O_7$  | فرمول شیمیایی         |
| ۲۹۴/۱۸۵   | وزن مولکولی (g/mol)   |
| پودر قرمز- نارنجی   | شکل ظاهری             |
|  | ساختار مولکولی        |
| سمی، خورنده و سرطان‌زا  | ملاحظات               |

شد. سپس نانوکامپوزیت آماده شده، توسط آهن‌ربا جدا سازی و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

۲-۲- روش‌های اندازه‌گیری

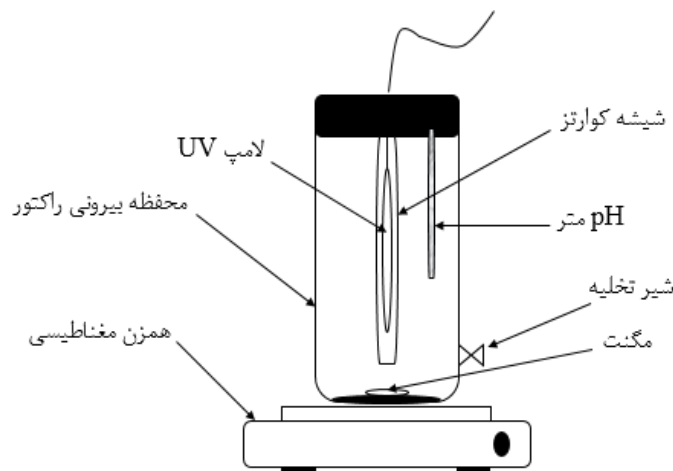
به منظور انجام آزمایش‌ها، محلول مادر Cr(VI) با غلظت mg/L ۵۰۰ با حل کردن ۱/۴۱۴ گرم از نمک پتاسیم دی کرومات در یک لیتر آب مقطر تهیه شد. سایر غلظت‌های مورد نیاز محلول کروم با روش رقیق سازی متوالی از محلول مادر ساخته شدند. جهت بررسی اعتبار آزمایش‌های انجام شده در هر مرحله بعد از نمونه‌گیری و اندازه‌گیری کروم باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر، مقدار کروم باقی‌مانده در نمونه مشابه نیز توسط دستگاه طیف سنج اتمی اندازه‌گیری و میزان اختلاف در دو دستگاه بررسی گردید. بسته به نوع پارامترهای مورد بررسی از قبیل pH اولیه (۳-۷)، زمان فرایند (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ min) و غلظت یونهای کروم (۳۰، ۴۰ mg/L) تغییرات اعمال شدند و نمونه‌ها برای اختلاط کامل روی دستگاه همزن تحت نور UV که در محفظه ای از جنس کوارتز بود قرار گرفتند. میانگین دو بار اندازه‌گیری نتایج آزمایشات در رسم نمودارها استفاده شده است. جزئیات راکتور مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.

به منظور تنظیم pH، از محلول ۰/۱ مولار HCl و NaOH استفاده شد. بعد از خاتمه زمان انجام آزمایش‌ها، نانوکامپوزیت به کمک آهن‌ربا از محلول جدا سازی شد و نهایتاً به منظور اندازه‌گیری یونهای فلزی باقی‌مانده

شیمیایی نانوکامپوزیت از میکروسکوپ FEI ESEM QUANTA ساخت کشور آمریکا و آنالیز عنصری فازهای مختلف از آشکار ساز EDAX EDS Silicon Drift 2017 ساخت کشور آمریکا و به منظور بررسی خصوصیات کریستالی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Xpert کمپانی PANalytical ساخت کشور هلند، جهت بررسی تخلخل سنجی نانو کامپوزیت از آنالیز BET توسط دستگاه با مدل Bel-sorp M10 کشور ژاپن و در نهایت به منظور اندازه‌گیری میزان یون‌های باقی‌مانده کروم در محلول از دستگاه اسپکتروفتومتر کمپانی Hach مدل DR-3900 ساخت کشور آمریکا استفاده شد. همچنین در این تحقیق از لامپ UV-C با توان ۸ وات ساخت کشور چین با طول موج ۲۵۳ نانومتر و جریان ۱۵۰ میلی‌آمپر جهت انجام فرآیند فتوکاتالیستی استفاده شد.

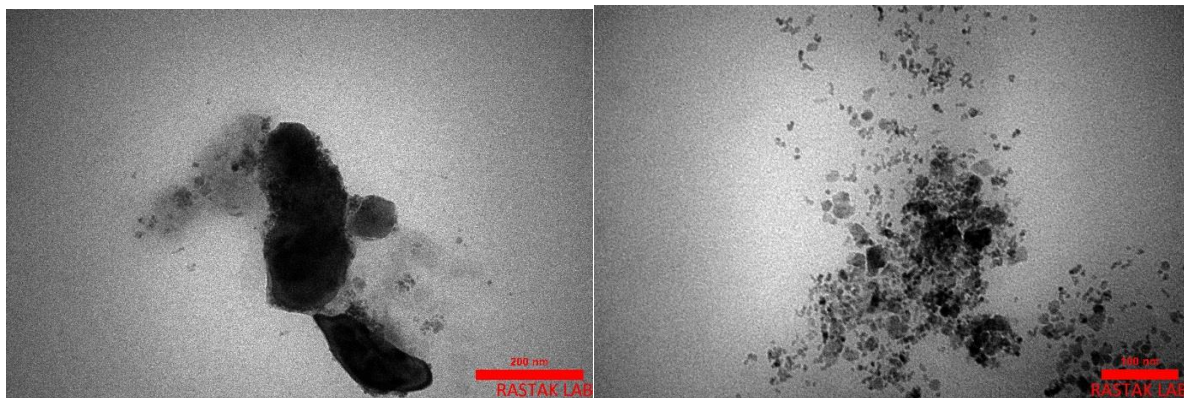
۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

ذرات فتوکاتالیست ZnO اصلاح شده با سربیم به روش سل‌ژل [۱۲] و نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به روش هم رسوبی شیمیایی [۱۶] تولید شدند. در ادامه هسته‌های مغناطیسی  $Fe_3O_4$  در امولسیون آب و روغن (W/O) توسط اتصال دهنده EDTA، به زنجیره پلیمری کیتوزان متصل شدند. در این روش، مخلوط کیتوزان، EDTA،  $Fe_3O_4$  و امولسیون با حلال متانول، به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس تحت رفلاکس و همزن و بعد از جدا سازی به مدت ۶ ساعت با اتانول تحت هم زدن مداوم قرار گرفتند [۱۹]. در نهایت، مخلوط حاوی کیتوزان مغناطیسی، نانو ذرات CeZnO و آب مقطر به مدت ۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک هم زده



شکل ۱. راکتور استفاده شده در این تحقیق

Fig. 1. The reactor used in this research



شکل ۲. تصویر TEM

Fig. 2. TEM image

تصویر TEM نانوکامپوزیت در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد اندازه ذرات کامپوزیت در حدود ۴۵ نانومتر تخمین زده شده و ترکیبات تشکیل دهنده نانوکامپوزیت با یکدیگر هم پوشانی دارند. از آنجایی که در تولید این کامپوزیت از چهار ترکیب مختلف استفاده شده است قرار گرفتن اندازه محصول نهایی در مقیاس نانو باعث افزایش سطح ویژه و سطح تماس نانوکامپوزیت و در نتیجه ارتقاء قابلیت حذف آلاینده خواهد شد. خصوصیات مورفولوژی و ترکیب نمونه در لایه‌های سطحی نانوکامپوزیت توسط تصویر SEM تهیه شد و یک تصویر چند بعدی از ساختار نمونه شکل ۳-الف قابل مشاهده است. طبق طیف EDX نانوکامپوزیت که در

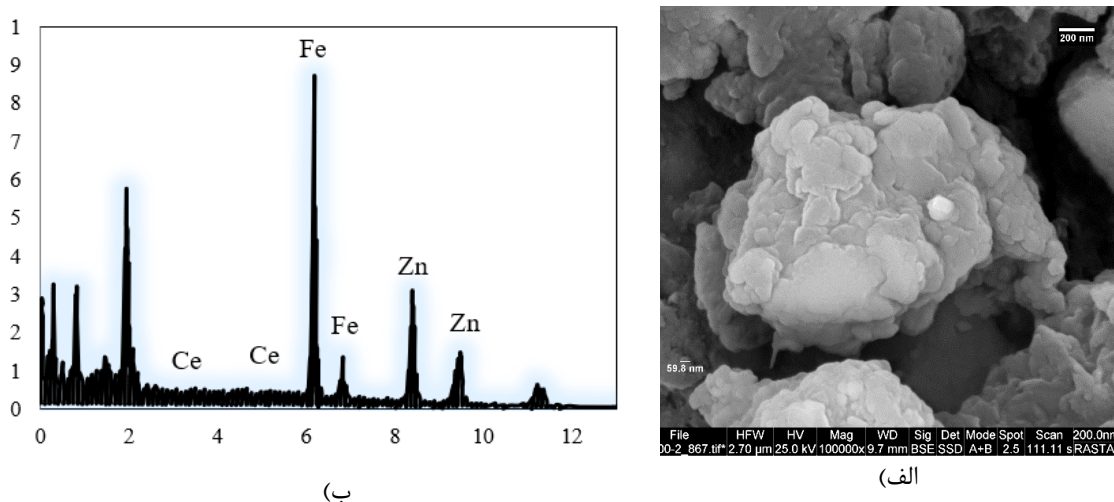
در محلول از روش رنگ سنجی استفاده گردید. جهت رسم نمودار استاندارد، غلظت‌های کروم ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ میلی‌گرم در لیتر و ۱۰۰ mL آب مقطر به عنوان شاهد تهیه گردید. میزان جذب هر غلظت در طول موج ۵۴۰ نانومتر قرائت شد و نمودار استاندارد و معادله خط مربوط به آن به دست آمد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شکل و ساختار نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

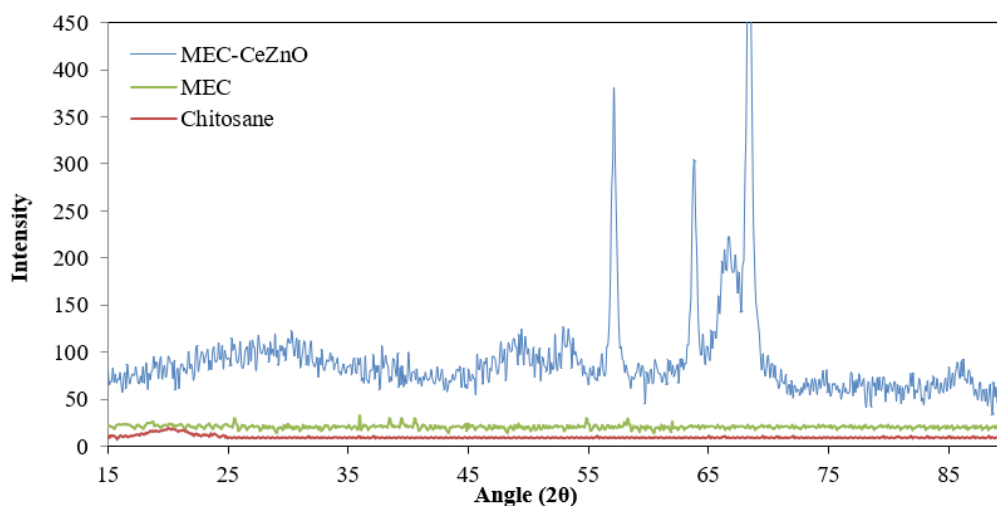
بررسی شکل و ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده در این تحقیق با استفاده از آنالیزهای SEM، TEM، EDX، XRD و BET تعیین شد.





شکل ۳. الف- تصویر SEM ب- طیف EDX نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

Fig. 3. A. SEM image B. Spectrum EDX of MEC-CeZnO nanocomposite

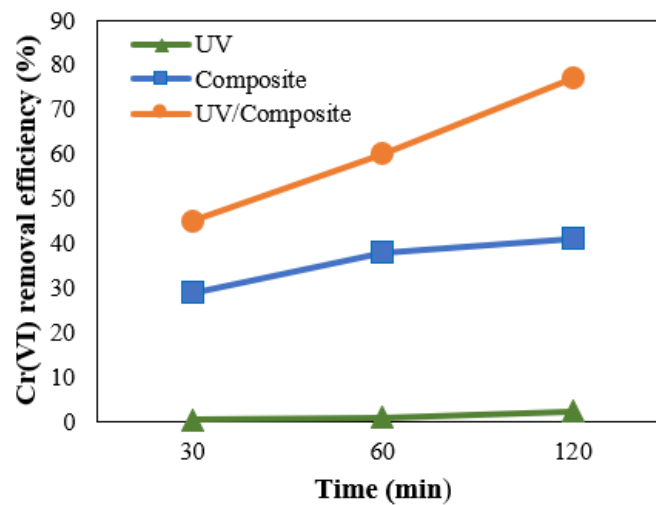


شکل ۴. طیف XRD نانوکامپوزیت MEC-CeZnO

Fig. 4. XRD spectra of MEC-CeZnO nanocomposites

سنتز شده  $CeZnO$  است. نتایج آزمایش XRD نانوکامپوزیت ساخته شده در شکل ۴ نشان داده شده است. از آنجا که الگوی پراش هر ترکیب به دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی، منحصر به فرد است، می‌توان با مطالعه زاویه‌ای که پیک‌های XRD در آن تشکیل می‌شوند و شدت نسبی هر پیک، نوع مواد و فاز آن‌ها را شناسایی کرد. بنابراین فاز مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) با استفاده از استاندارد (JCPDS no.01-075-0449) و فاز هگزگونال

شکل ۳-ب نشان داده شده است، پیک‌های مربوط به  $C$ ،  $N$  و  $O$  پراکندگی عناصر تشکیل دهنده کیتوزان و EDTA و عناصر  $O$ ،  $Zn$ ،  $Ce$  و  $Fe$  پراکندگی عناصر تشکیل دهنده نانو ذرات  $CeZnO$  و  $Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه نانو کامپوزیت MEC-CeZnO به میزان  $210 \text{ g/m}^2$  به دست آمد و این بیانگر سنتز موفقیت آمیز نانو کامپوزیت، به دلیل افزایش مساحت سطحی و نیز کاهش میزان حفره‌ها در مقایسه با ذرات



شکل ۵. بررسی اثر حذف کروم (VI) توسط نانوکامپوزیت و UV به تنهایی و همزمان

Fig. 5. Investigation of the effect of chromium (VI) removal by nanocomposite and UV alone and simultaneously

و نانو پودر سنتز شده  $\text{CeZnO}$  توسط استاندارد (-JCPDS no.36) در ماده تشخیص داده شد. همچنین پیک ضعیفی در  $2\theta/^\circ$  دیده می‌شود که احتمالاً مربوط به ساختار کریستالی اکسید سریم بوده و وجود این دو ماده در نانوکامپوزیت  $\text{MEC-CeZnO}$  صراحتاً تایید شده است.

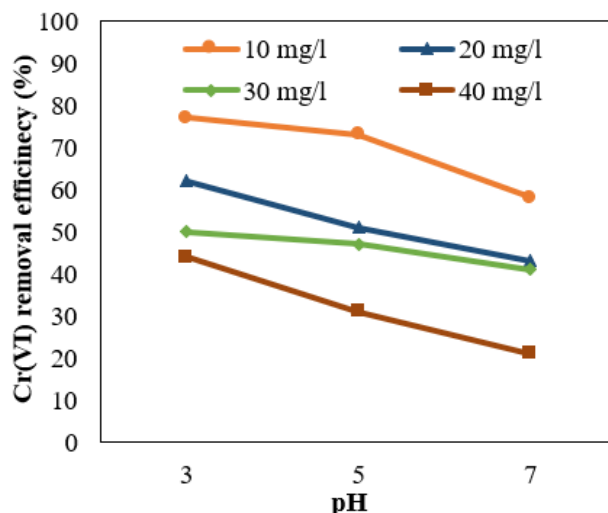
۳-۲- آزمایشات کنترلی اولیه برای بررسی راندمان حذف  $\text{Cr(VI)}$  در ابتدای فرآیند جهت بررسی اثر نانوکامپوزیت در حذف کروم (VI) میزان غلظت  $30 \text{ mg/l}$  کروم در  $\text{pH}=7$  ساخته و راندمان حذف آن در سه حالت UV به تنهایی، کامپوزیت به تنهایی و کامپوزیت/UV بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد زمانی که کامپوزیت ساخته شده در حضور نور UV قرار می‌گیرد راندمان حذف بالاتری نسبت به سایر حالت‌های مورد بررسی دارد. به همین دلیل ادامه فرآیند حذف آلاینده در حضور همزمان کامپوزیت و نور UV بررسی شد.

۳-۳- تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف  $\text{Cr(VI)}$  یکی از پارامترهای مهم در کارایی فرآیند فتوکاتالیست pH اولیه محلول است، به همین منظور در این پژوهش با تغییرات pH اولیه محلول تاثیر آن بر حذف  $\text{Cr(VI)}$  مطالعه شد. pH در سه سطح مختلف (۷ و ۵ و ۳) در غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) و در غلظت ثابت است [۲۰].

۳-۳-۱- Naimi و همکاران در سال ۲۰۱۵ نیز احیا کروم شش ظرفیتی با کاتالیست  $\text{ZnO-TiO}_2$  را بررسی کردند که در آن بهترین کارایی کامپوزیت در  $\text{pH}=3$  به دست آمد و با افزایش pH در مدت زمان فرآیند ۱۲۰ دقیقه و میزان کاتالیست استفاده شده به میزان  $1 \text{ g/L}$  کارایی فرآیند

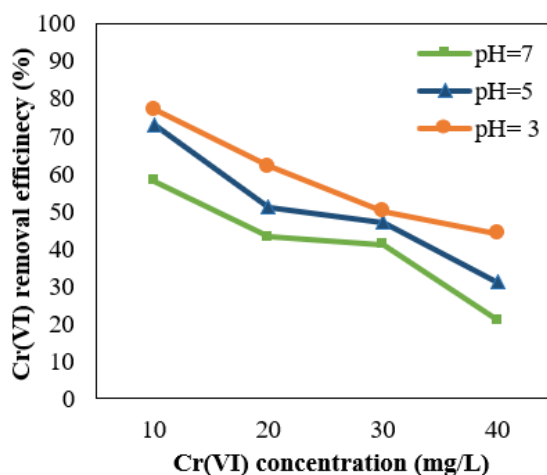
۳-۳-۲- آزمایشات کنترلی اولیه برای بررسی راندمان حذف  $\text{Cr(VI)}$  در ابتدای فرآیند جهت بررسی اثر نانوکامپوزیت در حذف کروم (VI) میزان غلظت  $30 \text{ mg/l}$  کروم در  $\text{pH}=7$  ساخته و راندمان حذف آن در سه حالت UV به تنهایی، کامپوزیت به تنهایی و کامپوزیت/UV بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد زمانی که کامپوزیت ساخته شده در حضور نور UV قرار می‌گیرد راندمان حذف بالاتری نسبت به سایر حالت‌های مورد بررسی دارد. به همین دلیل ادامه فرآیند حذف آلاینده در حضور همزمان کامپوزیت و نور UV بررسی شد.

۳-۳-۳- تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف  $\text{Cr(VI)}$  یکی از پارامترهای مهم در کارایی فرآیند فتوکاتالیست pH اولیه محلول است، به همین منظور در این پژوهش با تغییرات pH اولیه محلول تاثیر آن بر حذف  $\text{Cr(VI)}$  مطالعه شد. pH در سه سطح مختلف (۷ و ۵ و ۳) در غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) و در غلظت ثابت است [۲۰].



شکل ۶. تاثیر pH بر راندمان حذف Cr(VI)

Fig. 6. Effect of pH on Cr (VI) removal efficiency



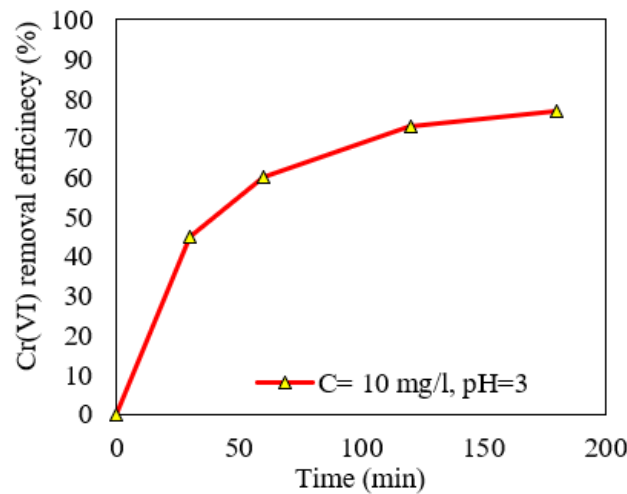
شکل ۷. تاثیر تغییرات غلظت اولیه بر راندمان حذف Cr(VI)

Fig. 7. The effect of initial concentration changes on Cr (VI) removal efficiency

تغییرات غلظت در چهار سطح متفاوت (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر) و هر کدام در pH های مختلف (۳، ۵ و ۷) آزمایش گردید. همچنین غلظت نانوکامپوزیت استفاده شده ثابت و برابر ۵۰۰ mg/L و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه بود. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، در pH=۳ با افزایش غلظت از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم در لیتر راندمان حذف ۳۳٪ درصد کاهش یافته و از ۷۷٪ در غلظت ۱۰ mg/L به ۴۴٪ در غلظت ۴۰ mg/L رسیده است. نتایج به دست آمده حاکی از این است که با افزایش غلظت راندمان حذف

کاهش یافت [۲۱]. در پژوهش مشابه دیگری در سال ۲۰۱۸ توسط Alam و همکاران به منظور احیا کروم شش ظرفیتی، کاتالیست ZnWO<sub>4</sub>-CO سنتز شد که نتایج آن حاکی از بهترین عملکرد کاتالیست در حدود ۶۰٪ در محدوده اسیدی و در pH=۳ بود [۲۲].

۳-۴- تاثیر تغییرات غلظت اولیه بر راندمان حذف Cr(VI)  
به منظور بررسی تاثیر افزایش غلظت در راندمان حذف Cr(VI).



شکل ۸. تاثیر مدت زمان فرآیند در حذف Cr(VI)

Fig. 8. Effect of process duration on Cr (VI) removal

در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه حاصل شده است. بیشترین سرعت برای حذف کروم در مدت زمان ۳۰ دقیقه اول به میزان ۴۵٪ بوده است و از زمان ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه، ۳۲٪ افزایش راندمان حاصل شد. در تحقیق Alizadeh و همکاران (۲۰۱۸) اثر زمان ماند فرآیند در جذب کادمیوم (II) در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و pH=۵ بررسی و نتایج نشان داد جذب فلز در ۲ ساعت آغازین افزایش یافته و به حداکثر جذب خود رسیده است. زمان تعادل جذب در اطراف ۱۲۰ دقیقه مشاهده شد و فراتر از این زمان تغییری در جذب رخ نداده است [۵].

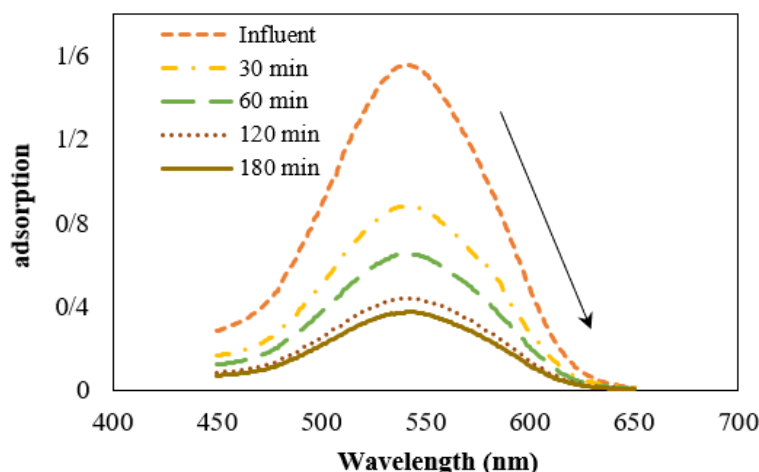
۳-۶- بررسی دامنه تغییرات طول موج در حالت بهینه حذف Cr(VI) در pH=۳، غلظت ورودی آلاینده ۱۰ mg/L و در زمان ماند ۱۸۰ دقیقه به میزان (۷۷٪) به دست آمد. در این حالت برای زمان‌های مختلف نمونه برداری دامنه تغییرات جذب نور از ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتری تهیه شد (شکل ۹). نتایج نشان داد که با افزایش زمان ماند و افزایش راندمان حذف Cr(VI)، میزان جذب صورت گرفته در دامنه تغییرات کاهش یافته است و همان طور که ملاحظه میشود هر چقدر غلظت آلاینده خروجی کمتر شود، میزان جذب نیز کمتر می‌شود.

کاهش می‌یابد.

کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت آلاینده در تطابق با نتایج سایر محققان است. در پژوهش مشابه Mohagheghian و همکاران در سال ۲۰۱۹، کارایی فتوکاتالیست  $Fe_3O_4-WO_3-APTES$  روی حذف Cr(VI) مورد ارزیابی قرار دادند. بر اساس یافته‌ها، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، نرخ حذف آن کاهش یافته است. به این ترتیب، بالاترین میزان حذف Cr(VI) در غلظت ۱۰ mg/L گزارش شد و کمترین کارایی آن در غلظت ۵۰ mg/L به دست آمد [۲۳]. Haghghi و همکاران در سال ۲۰۱۷، احیا فتوکالیستی کروم با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-۵ را بررسی کردند. نتایج نشان داد راندمان حذف با افزایش pH و افزایش غلظت کروم ورودی کاهش یافته است. طبق این مطالعه بهترین کارایی در pH=۳ به دست آمد در حالی که زمان تابش ۶۰ دقیقه و میزان کاتالیست ورودی ۸۰۰ mg/L و غلظت کروم ورودی ۱۰ mg/L بوده است [۲۰].

۳-۵- تاثیر مدت زمان فرآیند بر راندمان حذف Cr(VI)

اثر زمان ماند فرآیند در جذب Cr(VI) در غلظت اولیه ۱۰ mg/L و pH=۳ در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه میگردد با گذشت زمان راندمان حذف Cr(VI) افزایش داشته داشت و راندمان ۷۷٪



شکل ۹. اسکن طول موج در حالت حذف بهینه

Fig. 9. Wavelength scanning in optimal removal mode

### ۳-۷- استفاده مجدد از نانوکامپوزیت

بر اساس مطالعات انجام شده، یکی از شاخصه‌های مهم برای ساخت انواع نانوکامپوزیت‌ها، میزان کارایی نانوکامپوزیت در زمان استفاده مجدد است. جهت بررسی عملکرد احیا نانوکامپوزیت و استفاده مجدد از آن، آزمایش‌های مربوط به استفاده مجدد در ۵ سیکل بررسی شدند. به این منظور ۵ ظرف به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر با pH=۷ که حاوی Cr(VI) با غلظت ۴۰ mg/L بود، آماده گردید و به مقدار ۵۰۰ mg/L از نانوکامپوزیت اضافه شد. بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه، نانوکامپوزیت با آهن‌ریبا جمع‌آوری شده و با NaOH ۰/۱ مولار و آب مقطر شست و شو داده شد و این مراحل در ۵ سیکل انجام گردید. در پایان جذب نهایی محلول Cr(VI) حاصل از هر سیکل در دستگاه اسپکتوفتومتر قرائت شد. نتایج حاصل در شکل ۱۰ نشان می‌دهد کارایی فتوکاتالیست پس از پنج بار استفاده مجدد، به منظور حذف کروم، راندمان بالای ۹۰٪ داشته است.

### ۳-۸- بررسی سینتیک فرآیند احیاء یون‌های فلزی Cr(VI)

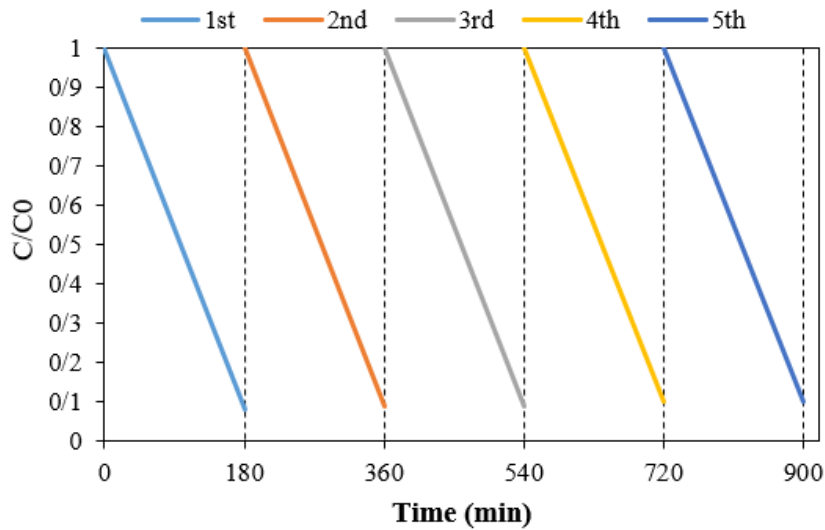
سرعت فرآیند احیاء یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی است که در طراحی آزمایشات در محیط آزمایشگاهی مورد توجه قرار می‌گیرد. بدین منظور، از

مدل سینتیکی لانگمویر-هینشلود<sup>۱</sup> که در ابتدا برای توصیف واکنش‌های کمی میان گاز-جامد توسعه داده شد ولی در حال حاضر معمولاً برای بیان فرآیند کاتالیستی ناهمگن استفاده می‌شود [۲۴] استفاده گردید. در یک سیستم فتوکاتالیستی ناهمگن، فرض بر این است که احتمالاً واکنش بر روی سطح کاتالیست رخ می‌دهد [۲۵]. از این رو، جذب واکنش‌دهنده بر روی سطح کاتالیست یک مرحله پیش نیاز است. مدل لانگمویر-هینشلود مطابق رابطه (۱) بیان می‌شود.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_{ad} C}{1 + KC} \quad (1)$$

در این معادله،  $r$  سرعت واکنش (mg/L.hr)،  $C$  غلظت واکنش‌دهنده (mg/L)،  $t$  زمان واکنش (hr)،  $K_r$  ثابت سینتیک ( $hr^{-1}$ ) و  $K_{ad}$  ثابت تعادل جذب ( $hr^{-1}$ ) است. در صورتی که میزان جذب و یا غلظت آلاینده کم باشد، رابطه (۱) به سینتیک مرتبه اول تبدیل شده و توسط رابطه (۲) بیان می‌شود.

1 Langmuir-Hinshelwood



شکل ۱۰. راندمان استفاده مجدد از نانوکامپوزیت

Fig. 10. Nanocomposite reuse efficiency

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور حذف یون‌های فلزی Cr(VI) از محلول آبی، از کیتوزان به عنوان ماده پایه استفاده شد. در این راستا برای پایداری کیتوزان و بهبود قابلیت حذف، اتصال دهنده‌های EDTA برای نشان دادن هسته‌های مغناطیسی  $Fe_3O_4$  بر روی شبکه پلیمری کیتوزان استفاده شدند. در نهایت این کامپوزیت با CeZnO به عنوان فتوکاتالیست سنتز شد. خلاصه نتایج این تحقیق به شرح زیر است:

- مساحت سطح ویژه و میانگین قطر حفرات نانو کامپوزیت -MEC CeZnO به ترتیب  $210 \text{ g/m}^2$  و  $45 \text{ nm}$  به دست آمد و این بیانگر سنتز موفقیت آمیز نانو کامپوزیت، به دلیل افزایش مساحت سطحی و نیز کاهش میزان حفره‌ها در مقایسه با ذرات سنتز شده CeZnO است.

- در غلظت‌های مختلف با افزایش pH کارایی فرآیند در حذف (VI) Cr کاهش یافته است. در غلظت  $10 \text{ mg/L}$  با افزایش pH، راندمان به مقدار ۲۰٪ کاهش و از مقدار ۷۷٪ در pH=۳ و به ۵۸٪ در pH=۷ در مدت ۱۸۰ دقیقه رسیده است.

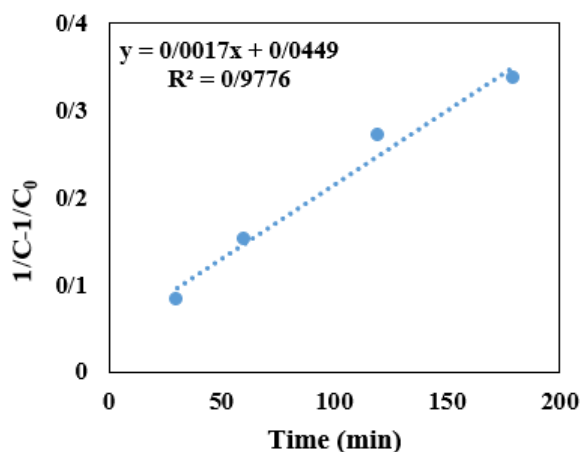
- نتایج به دست آمده حاکی از این است که با افزایش غلظت راندمان

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} \right) = K_{app} t \quad (2)$$

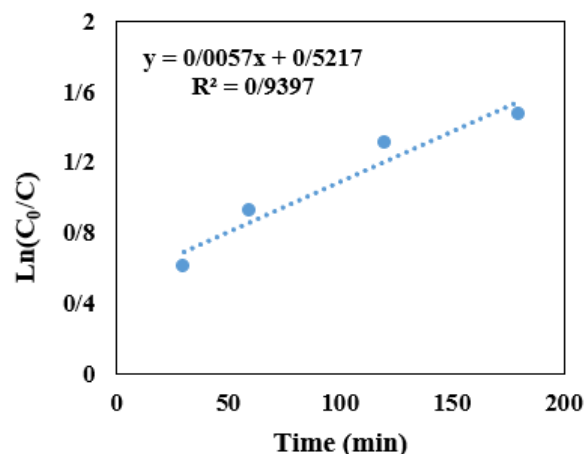
با رسم  $\ln(C/C_0)$  در مقابل t یک خط راست حاصل خواهد شد که شیب این خط برابر ثابت سینتیک ظاهری ( $K_{app}$ ) است. معادله سینتیکی مرتبه دوم نیز با رابطه خطی (۳) به دست می‌آید که در این رابطه، k ثابت سینتیک مرتبه دوم ( $l \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) است. با رسم  $C-1/C_0/1$  در مقابل t یک خط راست حاصل خواهد شد که شیب این خط برابر ثابت سینتیک مرتبه دوم است.

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad (3)$$

مطابق شکل ۱۱ بر طبق مقایسه ضریب همبستگی ( $R^2$ )، مدل سینتیکی مرتبه دوم با همبستگی بسیار بالا نسبت به مدل سینتیکی شبه درجه اول، تطابق بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد و فرآیند احیاء Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت از این مدل سینتیکی پیروی می‌کند.



(ب)



(الف)

شکل ۱۱. الف) نمودار خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول، ب) مدل سینتیکی درجه دوم احیاء Cr(VI)

Fig. 11. A. Linear diagram of the kinetic model Pseudo-first degree, B. Kinetic model Pseudo-second degree of Cr (VI) Reduction

پژوهشی دانشگاه خوارزمی جهت فراهم کردن محیط آزمایشگاهی و همکاری در مسیر انجام پروژه قردرانی نمایند.

### منابع

- [1] N.N. Thinh, P.T.B. Hanh, L.T.T. Ha, L.N. Anh, T.V. Hoang, V.D. Hoang, L.H. Dang, N.V. Khoi, T.D. Lam, Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Materials Science and Engineering: C*, 33(3) (2013) 1214-1218.
- [2] P. Gopi Krishna, M. Gladis, U. Rambabu, T. Prasada Rao, G. Naidu, Preconcentrative Separation of Chromium(VI) Species from Chromium(III) by Coprecipitation of Its Ethyl Xanthate Complex onto Naphthalene, *Talanta*, 63 (2004) 541-546.
- [3] C. Das, P. Patel, S. De, S. Dasgupta, Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis, *Separation and Purification Technology*, 50 (2006) 291-299.

حذف کاهش می‌یابد به نحوی که در  $\text{pH}=3$  با افزایش غلظت از ۱۰ به ۴۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف ۳۳٪ درصد کاهش یافته و از ۷۷٪ در غلظت ۱۰ mg/L به ۴۴٪ در غلظت ۴۰ mg/L رسیده است.

- با بررسی اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه Cr(VI) و مدت زمان فرآیند، بهترین عملکرد حذف در  $\text{pH}=3$ ، غلظت اولیه ۱۰ mg/L از Cr(VI) و زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه به دست آمد.

- نتایج آزمایش‌های استفاده مجدد حاکی از راندمان بالای ۹۰٪ نانوکامپوزیت MEC-CeZnO در پایان ۵ سیکل داشت.

- فرآیند احیاء Cr(VI) توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی MEC-CeZnO از مدل سینتیکی مدل سینتیکی درجه دوم پیروی کرد.

- استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی MEC-CeZnO به عنوان جاذبی بی‌خطر و با بازده بالا در حذف آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر بیولوژیکی فاضلاب‌های صنعتی مفید خواهد بود.

### ۵- تشکر و قردرانی

کلیه‌ی آزمایش‌های مربوط به این تحقیق در آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه خوارزمی انجام گرفت. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از معاونت

- of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules* 1459-1468 (2017) 104 .,
- [14] R. Nithya, T. Gomathi, S. P.N, J. Venkatesan, A. Sukumaran, S.J. Kim, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly(butyl acrylate)/silica gel nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 87 (2016) 545-554.
- [15] E. Repo, J.K. Warchol, T.A. Kurniawan, M.E.T. Sillanpää, Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal*, 161(1) (2010) 73-82.
- [16] X. Chen, W. Zhang, X. Luo, F. Zhao, Y. Li, R. li, Z. Li, Efficient removal and environmentally benign detoxification of Cr(VI) in aqueous solutions by Zr(IV) cross-linking chitosan magnetic microspheres, *Chemosphere*, 185, (2017) 991-1000.
- [17] M.H. Dehghani, B. Heibati, A. Asadi, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Reduction of noxious Cr(VI) ion to Cr(III) ion in aqueous solutions using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O systems, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33 (2016) 197-200.
- [18] A.T. Le, S.-Y. Pung, S. Sreekantan, A. Matsuda, D.P. Huynh, Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles, *Heliyon*, 5(4) (2019) e01440.
- [19] F. Zhao, E. Repo, M. Sillanpää, Y. Meng, D. Yin, W. Tang, Green Synthesis of Magnetic EDTA- and/or DTPA-Cross-Linked Chitosan Adsorbents for Highly Efficient Removal of Metals, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(4), (2015) 1271-1281.
- [20] M. Haghghi, F. Rahmani, R. Dehghani, A. Mazaheri Tehrani, M. Miranzadeh, Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution over ZnO/ HZSM-5 nanocomposite: Optimization of ZnO loading and process conditions, *Desalination and water treatment*, 58 (2017) 168-180.
- [21] M. Naimi-Joubani, M. Shirzad-Siboni, J.-K. Yang, [4] N. Kongsricharoern, C. Polprasert, Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process, *Water Science and Technology*, 34(9) (1996) 109-116.
- [5] B. Alizadeh, M. Delnavaz, A. Shakeri, Removal of Cd(II) and phenol using novel cross-linked magnetic EDTA/chitosan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Carbohydrate Polymers*, 181 (2018) 675-683.
- [6] E.S. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab, Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion, *Carbohydrate Polymers*, 86(3) (2011) 1306-1312.
- [7] J. Liu, C. Wang, J. Shi, H. Liu, Y. Tong, Aqueous Cr(VI) reduction by electrodeposited zero-valent iron at neutral pH: Acceleration by organic matters, *Journal of Hazardous Materials*, 163(1) (2009) 370-375.
- [8] R. Güell, E. Anticó, V. Salvadó, C. Fontàs, Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels, *Separation and Purification Technology*, 62(2) (2008) 389-393.
- [9] T. Sardohan, E. Kir, A. Gulec, Y. Cengelglu, Removal of Cr(III) and Cr(VI) through the plasma modified and unmodified ion-exchange membranes, *Separation and Purification Technology*, 74(1) (2010) 14-20.
- [10] L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, H. Qiu, Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions, *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 88 (2011) 574-581.
- [11] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers*, 83(4) (2011) 1446-1456.
- [12] M. Sheydaei, M. Fattahi, L. Ghalamchi, V. Vatanpour, Systematic comparison of sono-synthesized Ce-, La- and Ho-doped ZnO nanoparticles and using the optimum catalyst in a visible light assisted continuous sono-photocatalytic membrane reactor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 56 (2019) 361-371.
- [13] S. Gokila, T. Gomathi, S. P.N, A. Sukumaran, Removal



- the presence of visible irradiation, *Particulate Science and Technology*, 37 (2018) 1-13.
- [24] M. Rezaei, S. Salem, Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: Degradation and kinetics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 167 (2016) 41-49.
- [25] R. Mu, Z. Xu, L. Li, Y. Shao, H. Wan, S. Zheng, On the photocatalytic properties of elongated TiO<sub>2</sub> nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction, *Journal of Hazardous Materials*, 176(1) (2010) 495-502
- M. Gholami, M. Farzadkia, Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO<sub>2</sub> composite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 317-323.
- [22] U. Alam, A. Khan, D. Bahnemann, M. Muneer, Synthesis of Co doped ZnWO<sub>4</sub> for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr(VI) under UV-light irradiation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4) (2018) 4885-4898.
- [23] A. Mohagheghian, K. Ayagh, K. Godini, M. Shirzad-Siboni, Enhanced photocatalytic activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>-APTES for azo dye removal from aqueous solutions in

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. Sheikh Hosseini, M. Delnavaz, A. Shakeri, Treatment of synthetic wastewater containing Cr(VI) using novel magnetic nanocomposite of Chitosan/EDTA/CeZnO under UV irradiation, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 53(9) (2021) 3679-3692.

DOI: 10.22060/ceej.2020.18062.6753



