

## محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی کاربرد نانو ورقه‌های Green Rust کربناتی در حذف  $Cr^{VI}$  از محلول آبیلیلا علیدخت<sup>۱\*</sup>، شاهین اوستان<sup>۲</sup>، علیرضا ختائی<sup>۳</sup>، محمدرضا نیشابوری<sup>۴</sup>، عادل ریحانی تبار<sup>۴</sup><sup>۱</sup> محقق فرادکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز<sup>۲</sup> استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز<sup>۳</sup> استاد گروه شیمی کاربردی دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز<sup>۴</sup> دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

## چکیده

ترکیبات کروم شش ظرفیتی ( $Cr^{VI}$ ) به دلیل داشتن خواص اکسیدکنندگی قوی، اثرات سمی بسیاری در سیستم‌های زیستی دارند. احیای  $Cr^{VI}$  به کروم سه ظرفیتی ( $Cr^{III}$ ) و رسوب متعاقب آن به طور چشمگیری اثرات سمی آنرا کاهش می‌دهد. از این‌رو در مطالعه حاضر، از نانو-ورقه‌های هیدروکسید مضاعف لایه‌ای  $Fe^{II}-Fe^{III}$  با آنیون بین‌لایه‌ای کربنات ( $GR_{CO_3}$ ) برای حذف  $Cr^{VI}$  از محلول آبی استفاده شد. در این فرآیند، حذف  $Cr^{VI}$  از طریق احیای آن به  $Cr^{III}$  توسط  $Fe^{II}$  موجود در ساختار  $GR_{CO_3}$  ( $Fe^{II}(s)$ ) صورت می‌گیرد. میزان حذف  $Cr^{VI}$  توسط  $GR_{CO_3}$  در نسبت مولی  $Cr^{VI}/Fe^{II}(s)=0/6$  (نصف استوکیومتری واکنش) و pH اولیه برابر ۸/۵، پس از ۶۰ دقیقه ۵۸٪ بدست آمد که این مقدار با کاهش pH به ۴ به ۷۵٪ رسید. کارایی  $GR_{CO_3}$  در حذف  $Cr^{VI}$  با کاهش نسبت مولی  $Cr^{VI}/Fe^{II}(s)$  از ۰/۹ به ۰/۳۳ از ۴۸٪ به ۸۵٪ افزایش یافت. در شرایط یکسان، میزان حذف  $Cr^{VI}$  در عدم حضور اکسیژن ۱۰ درصد بیشتر از میزان آن در حضور اکسیژن بود. سینتیک واکنش احیای  $Cr^{VI}$  توسط  $GR_{CO_3}$  به خوبی از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت کرد. به طور کلی  $GR_{CO_3}$  احیا کننده سریع و مؤثری برای  $Cr^{VI}$  بوده و لذا می‌تواند به طور موفق در اصلاح آب‌های آلوده به کروم مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: اصلاح آلودگی آب، احیای  $Cr^{VI}$ ؛ نانو-ورقه، زنگار سبز

## مقدمه

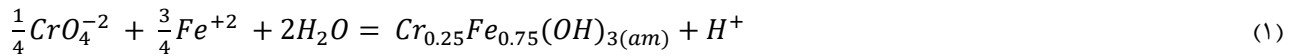
کروم ( $Cr$ ) از جمله پرکاربردترین فلزات در صنعت است که در ۱۶ سال گذشته در فهرست بیست آلاینده بسیار سمی قرار گرفته است. دفع نامناسب پسماند صنایع مصرف کننده عمده‌ترین عامل ورود کروم به محیط زیست محسوب می‌گردد. کروم سه ظرفیتی ( $Cr^{III}$ ) و کروم شش ظرفیتی ( $Cr^{VI}$ ) دو حالت اکسایشی پایدار کروم در طبیعت هستند.  $Cr^{VI}$  خطرناک‌ترین و سمی‌ترین شکل کروم است (غلظت مجاز  $Cr^{VI}$  در آب‌های سطحی و آب آشامیدنی به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است). به طوری که طبق گزارش آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان  $Cr^{VI}$  به عنوان ماده‌ای سرطان‌زا برای انسان شناخته شده است. خواص سمی  $Cr^{VI}$  از پتانسیل اکسیدکنندگی قوی و تشکیل رادیکال‌های آزاد حین احیای آن به  $Cr^{III}$  در داخل سلول ناشی می‌شود. این در حالی است که  $Cr^{III}$  عنصری مورد نیاز در متابولیسم انسان و حیوانات بوده و در غلظت یکسان، ۱۰۰ مرتبه سمیت کمتری نسبت به  $Cr^{VI}$  دارد (Saha و همکاران ۲۰۱۱). بنابراین احیای  $Cr^{VI}$  به  $Cr^{III}$  و رسوب متعاقب آن اثرات سمی کروم را به طور چشمگیری کاهش می‌دهد.

احیای  $Cr^{VI}$  توسط  $Fe^{II}$  محلول، به عنوان یک احیاء کننده بسیار قوی، توسط محققان متعددی مورد بررسی قرار گرفته است (Qin و همکاران ۲۰۰۵، Døssing و همکاران ۲۰۱۱). واکنش بین  $Fe^{II}$  محلول و  $Cr^{VI}$  (واکنش ۱) منجر به کاهش pH در سیستم می‌شود که ممکن است منجر به عدم رسوب کامل یون‌های  $Cr^{III}$  و یا انحلال رسوب تازه تشکیل شده و متعاقباً در دسترس قرار گرفتن  $Cr^{III}$  برای اکسیدکننده‌های طبیعی گردد (Døssing و همکاران ۲۰۱۱). این در حالی است که کاربرد  $Fe^{II}$  در ساختار هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای<sup>۳</sup> (LDH) به عنوان عامل احیاء کننده

\* ایمیل نویسنده مسئول: Alidokht\_68@yahoo.com

<sup>1</sup> Chromium<sup>2</sup> International Agency for Research on Cancer (IARC)<sup>3</sup> layered double hydroxide

$Cr^{VI}$  در کنار سرعت بالای واکنش باعث افزایش pH می‌شود و بنابراین انتظار می‌رود فاز رسوب تشکیل شده پایداری بیشتری داشته باشد (Skovbjerg و همکاران ۲۰۰۶).



LDHها گروهی از ترکیبات غیرآلی با ساختاری شبیه ورقه‌های بروسایت هستند که جانشینی کاتیون‌های سه ظرفیتی به جای کاتیون‌های دو ظرفیتی در این ورقه‌ها ایجاد بار مثبت می‌کند. بار مثبت توسط آنیون‌های بین لایه‌ای (سولفات، کربنات، کلراید و ...) خنثی می‌شود. فرمول کلی این ترکیبات  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{+x}[A_x^{-n}.nH_2O]^{-x}$  است که در آن  $A^{-n}$  نشان دهنده آنیون بین لایه‌ای با ظرفیت  $-n$  و  $M^{II}$  و  $M^{III}$  به ترتیب کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند  $Ca^{+2}$ ،  $Mg^{+2}$ ،  $Zn^{+2}$ ،  $Ni^{+2}$ ،  $Mn^{+2}$ ،  $Co^{+2}$  و  $Fe^{+2}$  و کاتیون‌های سه ظرفیتی نظیر  $Fe^{+3}$ ،  $Ga^{+3}$ ،  $Co^{+3}$  و  $Ni^{+3}$  می‌باشند.  $x$

معادل نسبت مولی  $\frac{M^{III}}{M^{II}+M^{III}}$  است که بین ۰/۲ تا ۰/۴ متغیر بوده و تعیین کننده میزان بار لایه‌ای LDH است (Zümreoglu-Karan ۲۰۱۲). LDHهای حاوی  $Fe^{II}$  به دلیل واکنش‌پذیری بالا در واکنش‌های اکسایش-احیاء، کاربردهای زیادی در پالایش انواع آلاینده‌های محیط زیست دارند (Goh و همکاران ۲۰۰۸). در این میان، شناخته شده‌ترین LDHها، LDHهای  $Fe^{II}$ - $Fe^{III}$  می‌باشند. ساختار این نوع LDHها که عموماً زنگار سبز<sup>۱</sup> (GR) نامیده می‌شوند از نوع پیروریت<sup>۲</sup> بوده و شامل ورقه‌های تری‌اکتاهدرال  $Fe^{II}(OH)_6$  است که در آن جایگزینی  $Fe^{III}$  به جای  $Fe^{II}$  در برخی موقعیت‌ها ایجاد بار مثبت در این ورقه‌ها می‌کند. کلراید، سولفات و کربنات متداول‌ترین آنیون‌های بین لایه‌ای در ساختار GR هستند (Schwertmann و Fechter ۱۹۹۴).

Williams و Scherer (۲۰۰۱) سینتیک احیای  $Cr^{VI}$  به  $Cr^{III}$  را توسط  $GR_{CO_3}$  (به شکل خشک انجمادی)، در مقادیر مختلفی از pH و غلظت واکنش دهنده‌ها مورد بررسی قرار دادند. طبق یافته‌های این محققان، سرعت احیای  $Cr^{VI}$  متناسب با غلظت  $GR_{CO_3}$  از معادله شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند (بین  $k_{obs}$   $1/2 \times 10^{-3} s^{-1}$  تا  $1/2 \times 10^{-2} s^{-1}$ ). علاوه بر این، pH سوسپانسیون حین واکنش احیاء تأثیر چندانی بر سرعت واکنش نداشت. به طوری که با افزایش pH از ۵ به ۹ ثابت سرعت فقط ۵ برابر کاهش یافت. همچنین، سرعت واکنش متناسب با غلظت  $Cr^{VI}$  از معادله مرتبه اول تبعیت کرد. در پژوهش حاضر، GR تهیه شده از نوع کربناتی با فرمول شیمیایی  $[Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}]^{2+} \cdot [CO_3 \cdot nH_2O]^{2-}$  می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی و سینتیک واکنش احیای  $Cr^{VI}$  به  $Cr^{III}$  توسط سوسپانسیون تازه تهیه شده  $GR_{CO_3}$  متأثر از عوامل مختلف و تعیین شرایط آزمایشی بهینه جهت دستیابی به حداکثر کارایی و ارائه مناسب‌ترین مدل سینتیکی توصیف کننده سرعت واکنش می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

$GR_{CO_3}$  به روش هم‌رسوبی کاتیون‌های فلزی و تحت گاز نیتروژن در داخل یک بالن یک لیتری چهار دهانه در نسبت‌های مولی ۰/۳۳ =  $n = \frac{Fe^{II}}{Fe^{II}+Fe^{III}}$  و  $R = \frac{OH^-}{Fe^{II}+Fe^{III}} = 2$   $x = \frac{Fe^{III}}{Fe^{II}+Fe^{III}}$  با استفاده از نمک‌های کلرایدی آهن و محلول بی‌کربنات سدیم تهیه شد. به طور خلاصه مقادیر مشخصی از نمک‌ها در ۴۰ mL آب مقطر اکسیژن زدایی شده حل شد. سپس ۱۰ mL محلول ۰/۳ M  $Na_2CO_3$  با سرعت  $100 \pm 10$  میکرولیتر در دقیقه اضافه گردید. سوسپانسیون برای ۵ دقیقه دیگر هم‌زده شد تا واکنش تکمیل شده و رسوبات معلق به رنگ سبز-آبی تیره تشکیل گردد (Legrand و همکاران ۲۰۰۴). برای تعیین غلظت عناصر تشکیل دهنده GR رسوبات در HCl غلیظ حل شده و غلظت  $Fe^{II}$  و  $Fe^{III}$  به ترتیب به روش رنگ‌سنجی و دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. غلظت کربنات در ساختار GR از طریق موازنه بار محاسبه گردید. ساختار بلوری و شکل ظاهری نانو-ورقه‌های GR به ترتیب توسط آنالیزهای پرتو اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

آزمایشات حذف  $Cr^{VI}$  از محلول کرومات پتاسیم داخل بالن یک لیتری چهاردهانه انجام شد. تأثیر pH اولیه در نسبت مولی  $Cr^{VI}/Fe^{II}(s) = 0/6$  معرف تعداد مول‌های  $Fe^{II}$  در ساختار GR می‌باشد) و مقادیر pH ۴، ۷ و ۸/۵ بررسی گردید. همچنین تأثیر نسبت مولی  $Cr^{VI}/Fe^{II}(s)$  در میزان حذف  $Cr^{VI}$  از محلول در مقادیر ۰/۳۳ (نسبت استوکیومتری واکنش)، ۰/۶ و ۰/۹ مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشات از حضور اکسیژن ممانعتی به عمل نیامد. سوسپانسیون‌ها به مدت زمان معین هم زده شدند و در فواصل زمانی معین غلظت  $Cr^{VI}$  باقی‌مانده به روش رنگ‌سنجی دی‌فنیل کاربازاید (U. S. EPA, Method 7196A) اندازه‌گیری شد. به منظور یافتن مناسب‌ترین معادله سینتیکی که قادر به توصیف سینتیک

<sup>1</sup> Green Rust

<sup>2</sup> Pyroaurite

واکنش باشد، معادله‌های مرتبه صفر<sup>۱</sup> (واکنش ۲)، شبه مرتبه اول<sup>۲</sup> (واکنش ۳) و شبه مرتبه دوم<sup>۳</sup> (واکنش ۴) به داده‌های تجربی برازش داده شدند. برازش معادلات با استفاده از نرم افزار StatGraphics انجام شد و برای رسم شکل‌ها از نرم افزار OriginPro استفاده شد. بررسی کارایی GR در حذف Cr<sup>VI</sup> در عدم حضور اکسیژن تحت گاز نیتروژن، در نسبت مولی ۰/۶ Cr<sup>VI</sup>/Fe<sup>II</sup>(s)، pH اولیه ۸/۵ و زمان واکنش برابر ۶۰ دقیقه انجام شد. در نهایت غلظت Cr<sup>VI</sup> باقی‌مانده به روش رنگ‌سنجی اندازه‌گیری شد.

$$C_R = C_{0R} + k_0 t \quad (2)$$

$$C_R = C_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

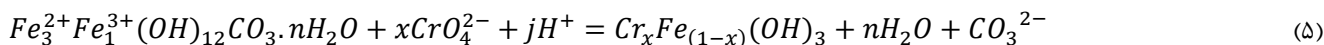
$$C_R = \frac{k_2 C_e^2 t}{1 + k_2 C_e t} \quad (4)$$

که در این معادلات، C<sub>R</sub> غلظت Cr<sup>VI</sup> احیاء شده در زمان t، C<sub>0R</sub> غلظت Cr<sup>VI</sup> حذف شده در t = 0 بر حسب C<sub>e</sub> mmole L<sup>-1</sup> غلظت Cr<sup>VI</sup> احیاء شده در زمان t و غلظت تعادلی Cr<sup>VI</sup> بر حسب C<sub>e</sub> mmole L<sup>-1</sup> می‌باشند. k<sub>0</sub> ثابت سرعت معادله شبه مرتبه صفر بر حسب k<sub>1</sub> mmole L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول بر حسب k<sub>2</sub> min<sup>-1</sup> و ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بر حسب (L mmole<sup>-1</sup> min)<sup>-1</sup> می‌باشد.

### نتایج و بحث

تعیین ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی LDHهای تهیه شده: غلظت GR<sub>CO3</sub> در سوسپانسیون تهیه شده ۴/۸ g L<sup>-1</sup> و غلظت Fe<sup>III</sup> و Fe<sup>II</sup> ساختار GR<sub>CO3</sub> به ترتیب ۲۸/۶ و ۱۴/۶ میلی‌مول بدست آمد. در فاز محلول سوسپانسیون غلظت Fe<sup>II</sup> ۱/۷ میلی‌مول و Fe<sup>III</sup> زیر حد تشخیص بود. غلظت آنیون کربنات در ساختار GR<sub>CO3</sub> از طریق موازنه بار محاسبه و ۷/۲ میلی‌مول بدست آمد. با استفاده از نتایج به‌دست آمده، نسبت‌های مولی مقادیر با مقادیر تعریف شده برای این LDHها مطابقت دارند (Legrand ۲۰۰۴). الگوی XRD و تصاویر SEM نانو-ورقه‌های GR<sub>CO3</sub> در شکل ۱ ارائه شده است. پیک‌های مشاهده شده در زاویه‌های θ برابر ۹۷۹/۴۵، ۵۰۷/۳۸، ۵۱۰/۳۶، ۳۰۰/۳۳، ۵۴۹/۲۳، ۵۶۴/۱۱، ۱۳۷/۵۹ مربوط به GR<sub>CO3</sub> می‌باشند (Legrand ۲۰۰۴). در الگوی XRD ترکیب دیگری به صورت ناخالصی شناسایی نگردید. میانگین اندازه ذرات LDH با استفاده از داده‌های الگوی XRD و از طریق معادله شرر<sup>۴</sup> (Cullity ۱۹۷۸) محاسبه و ۷/۴۴ نانومتر به‌دست آمد. علاوه بر این فاصله میان‌قاعده‌ای<sup>۵</sup> برای پیک مشخصه اصلی که با استفاده از معادله براگ (Bond و Fendorf ۲۰۰۳) محاسبه گردید، ۷/۵۹ آنگستروم به‌دست آمد که این مقادیر کاملاً با مقادیر گزارش شده توسط دیگر محققان (Bond و Fendorf ۲۰۰۳ و Drissi ۱۹۹۵) مطابقت دارد. تصاویر SEM بلورهای شش‌گوش GR<sub>CO3</sub> را نشان می‌دهند.

تأثیر pH اولیه و نسبت مولی Cr<sup>VI</sup>/Fe<sup>II</sup>(s) بر حذف Cr<sup>VI</sup> توسط GR<sub>CO3</sub>: در شکل ۲ (الف) تغییرات غلظت Cr<sup>VI</sup> با زمان در مقادیر مختلف از pH اولیه نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان حذف Cr<sup>VI</sup> توسط GR<sub>CO3</sub> با افزایش pH، کاهش یافت. به طوری که مقدار Cr<sup>VI</sup> حذف شده در مقادیر pH ۴، ۷ و ۸/۵ به ترتیب ۳/۰۴، ۲/۵۶ و ۲/۱۲ میلی‌مول بر لیتر به‌دست آمد. واکنش احیای Cr<sup>VI</sup> توسط GR<sub>CO3</sub> (واکنش ۵) مصرف کننده پروتون بوده و لذا با افزایش pH اولیه محلول از میزان احیای Cr<sup>VI</sup> کاسته می‌شود.



<sup>1</sup> Zero-order

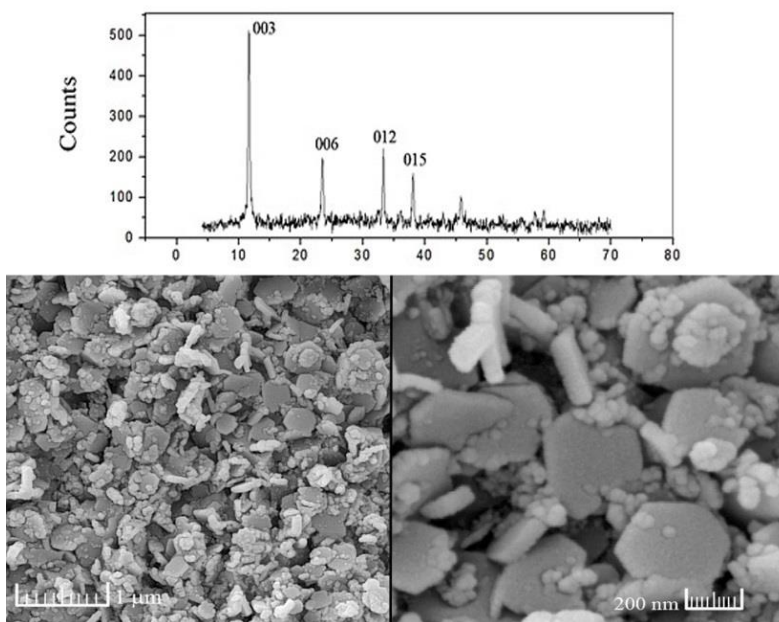
<sup>2</sup> Pseudo-first order

<sup>3</sup> Pseudo-second order

<sup>4</sup> Scherrer

<sup>5</sup> Basal spacing

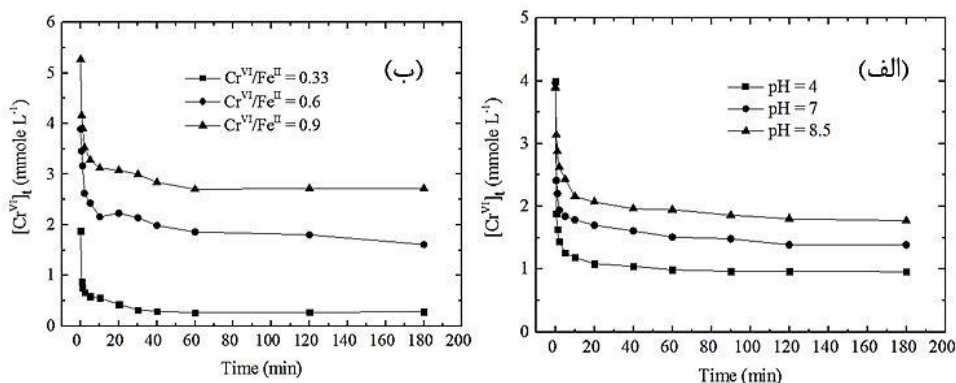
در این مطالعه از سوسپانسیون تازه تهیه شده  $\text{GR}_{\text{SO}_4}$  استفاده شد که حاوی  $1/7$  میلی مول  $\text{Fe}^{\text{II}}$  محلول بود. تغییرات pH سیستم با زمان پس از افزودن محلول  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  با مقادیر مختلف از pH اولیه به سوسپانسیون  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  نشان داد که افزودن محلول حاوی  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  در هر سه pH اولیه، pH سوسپانسیون ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. کاهش اولیه pH به دلیل واکنش احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{Fe}^{\text{II}}$  محلول در سوسپانسیون صورت گرفته و افزایش ثانویه pH به موجب واکنش احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  رخ داده است. در شکل ۲ (ب) تغییرات غلظت  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  با زمان در نسبت‌های مولی مختلف  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{s})}$  نشان داده شده است. طبق انتظار، کارایی  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  در حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  با افزایش نسبت مولی  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{s})}$  کاهش یافت. به طوری که در نسبت‌های مولی  $0/33$ ،  $0/6$  و  $0/9$ ، به ترتیب ۸۵، ۵۸ و ۴۸ درصد از غلظت  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  اولیه حذف گردید. این نتایج نشان می‌دهند که  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  در نسبت استوکیومتری  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{s})}$  ( $0/33$ ) قادر به حذف کامل  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  نبود. این امر ممکن است به ساختار  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  (عدم تمایل به تبادل کربنات با انیون کرومات در فضای بین لایه‌ای) و حساسیت بالای آن نسبت به اکسایش توسط اکسیژن مربوط باشد.



شکل ۱. الگوی XRD و تصاویر SEM نانو-ورقه‌های  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$

**سینتیک واکنش احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$ :** نتایج نشان داد که سرعت اولیه واکنش احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  بالا است و در کمتر از ۱۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد غلظت  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  اولیه به  $\text{Cr}^{\text{III}}$  تبدیل می‌شود. با این حال سرعت واکنش تحت تأثیر pH اولیه محلول کرومات تغییر می‌کند. به منظور یافتن مناسب‌ترین معادله سینتیکی که قادر به توصیف سینتیک واکنش باشد، معادله‌های شبه مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به داده‌های تجربی برازش داده شدند. داده‌های سینتیکی معادلات برازش داده شده به داده‌های تجربی در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل، سینتیک احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  نیز به خوبی توسط معادله شبه مرتبه دوم توصیف گردید. سرعت احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  با کاهش pH اولیه افزایش یافته و مقادیر  $k_2$  از ترتیب  $k_2 (\text{pH}=4) > k_2 (\text{pH}=7) > k_2 (\text{pH}=8/5)$  پیروی کرد. ثابت سرعت واکنش با کاهش pH اولیه از  $8/5$  به  $4$ ،  $3/15$  برابر افزایش یافت. همچنین ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم، به عنوان معادله توصیف کننده سینتیک واکنش، با افزایش نسبت مولی  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{s})}$  از  $0/33$  به  $4/11$ ،  $0/6$  برابر کاهش و سپس با افزایش آن از  $0/6$  به  $0/9$  به طور جزئی افزایش نشان داد. در شرایط یکسان، سرعت واکنش احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GR}_{\text{CO}_3}$  به ترتیب ۵ و  $14/5$  برابر کمتر از سرعت واکنش با  $\text{GR}_{\text{SO}_4}$  و  $\text{GR}_{\text{Cl}}$  می‌باشد (Alidokht و همکاران ۲۰۱۶).

تأثیر حضور و عدم حضور اکسیژن در کارایی حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GRCO}_3$ : نتایج نشان داد که در زمان تعادل، میزان حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  در عدم حضور اکسیژن ۱۰ درصد بیشتر از میزان آن در حضور اکسیژن بود. مقایسه میانگین جفتی<sup>۱</sup> داده‌ها نشان داد که این افزایش در کارایی در سطح احتمال ۵٪ معنی‌دار بود. در حضور اکسیژن، اکسایش  $\text{GRCO}_3$  توسط اکسیژن محلول باعث کاهش کارایی  $\text{GRCO}_3$  در احیاء و حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  از محلول می‌گردد. مکانیسم فرآیند حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GRCO}_3$  شامل جذب  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  در سطوح خارجی  $\text{GRCO}_3$  و تبادل با آنیون بین لایه‌ای و به طور همزمان احیاء توسط  $\text{Fe}^{\text{II}}$  موجود در ساختار  $\text{GRCO}_3$  به  $\text{Cr}^{\text{III}}$  است. در ادامه اکسایش  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ساختمانی به  $\text{Fe}^{\text{III}}$  منجر به تخریب ساختار LDH شده و در نهایت محصول واکنش، رسوبی به رنگ قرمز مایل به نارنجی به شکل اکسی هیدروکسید  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  می‌باشد. آنالیز XRD و طیف‌سنجی فتوالکترونی اشعه ایکس<sup>۲</sup> (XPS) محصول نهایی واکنش (در  $\text{pH} = 4$ ، عدم حضور اکسیژن،  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{s}) = 0.33$  و زمان واکنش ۶۰ دقیقه) تأیید کننده تشکیل رسوب بی‌شکل  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{III}}/\text{OH}$  بود (طیف‌ها نشان داده نشده است).



شکل ۲. تغییرات غلظت  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  در محلول طی واکنش با  $\text{GRCO}_3$  متأثر از مقادیر متفاوت pH (الف) و نسبت مولی  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{s})$  (ب).

جدول ۱. نتایج داده‌های معادلات سینتیکی برازش یافته به داده‌های تجربی حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GRCO}_3$  در مقادیر pH و نسبت مولی  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{s})$  متفاوت.

معادله شبه مرتبه دوم			معادله شبه مرتبه اول			معادله شبه مرتبه صفر			$\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{s})$	pH اولیه
$k_2$ ( $\text{L mmole}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	SE	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	SE	$R^2$	$k_0$ ( $\text{mmole L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	SE	$R^2$		
۱/۸۵۰	۰/۰۹۵	۰/۹۵۵	۱/۷۴۰	۰/۱۴۳	۰/۹۰۰	۰/۵۱۵	۰/۴۳۰	۰/۶۰۹	۰/۳۳	۸/۵
۰/۴۵۰	۰/۰۹۸	۰/۹۷۷	۰/۶۴۰	۰/۱۸۶	۰/۹۱۸	۰/۵۸۲	۰/۲۸۶	۰/۸۱۹	۰/۶	۸/۵
۰/۵۳۷	۰/۱۲۰	۰/۹۷۵	۰/۸۹۰	۰/۲۰۶	۰/۹۲۶	۰/۴۲۰	۰/۳۲۴	۰/۴۹۶	۰/۹	۸/۵
۱/۴۲۰	۰/۰۷۵	۰/۹۹۲	۲/۱۹۱	۰/۱۶۵	۰/۹۶۲	۱/۰۸۱	۰/۹۰۱	۰/۶۱۳	۰/۶	۷
۱/۲۰۰	۰/۱۱۸	۰/۹۷۲	۱/۷۱۲	۰/۱۸۶	۰/۹۳۱	۰/۸۷۹	۰/۶۴۰	۰/۶۷۳	۰/۶	۴

SE: Standard error of the estimate

### نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که نانو-ورقه‌های  $\text{GRCO}_3$  کارایی و سرعت بالایی را در حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  از محلول برخوردارند. pH اولیه محلول  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ، نسبت مولی  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{s})$  و حضور یا عدم حضور اکسیژن تأثیر معنی‌داری بر کارایی حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط LDH‌های مذکور داشت. محیط اسیدی، نسبت مولی  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{s})$  برابر استوکیومتری واکنش (۰/۳۳) و عدم حضور اکسیژن عوامل تعیین کننده در دستیابی به حداکثر کارایی  $\text{GRCO}_3$  بودند. آنالیز محصول واکنش احیاء  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  توسط  $\text{GRCO}_3$  نشان داد که محصول نهایی واکنش فاقد ساختار بلوری مشخص و احتمالاً متعلق به اکسیدهای آهن (نظیر مگنتیت، مگه‌میت و غیره) بود. همچنین، بررسی‌های اسپکتروسکوپی محصول واکنش نشان داد که حذف  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  طی واکنش

<sup>1</sup> Paired mean significance comparison

<sup>2</sup> X-Ray Photoelectron Spectroscopy



احیای آن به  $\text{Cr}^{\text{III}}$  توسط  $\text{Fe}^{\text{II}}$  موجود در ساختار  $\text{GRCO}_3$  و نه به واسطه جذب توسط اکسی‌هیدروکسیدهای آهن انجام می‌گیرد. با توجه به کارایی بالای  $\text{GRCO}_3$  در احیای  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  به  $\text{Cr}^{\text{III}}$  و با در نظر گرفتن تشکیل رسوب پایدار  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{OH}$ ، که ریسک برگشت واکنش را از طریق اکسایش  $\text{Cr}^{\text{III}}$  توسط اکسیدهای منگنز موجود به حداقل می‌رساند، می‌توان از آن به عنوان اصلاح کننده مناسب در پالایش آب و خاک‌های آلوده به  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  استفاده نمود.

#### منابع

- Saha, R., Nandi, R., and Saha, B. 2011. Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64, 1782-806.
- Qin, G., McGuire, M.J., Blute, N.K., Seidel, C., and Fong, L. 2005. Hexavalent Chromium Removal by Reduction with Ferrous Sulfate, Coagulation, and Filtration: A Pilot-Scale Study. *Environmental Science & Technology*, 39, 6321-7.
- Døssing, L.N., Dideriksen, K., Stipp, S.L.S., and Frei, R. 2011. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. *Chemical Geology*, 285, 157-66.
- Skovbjerg, L.L., Stipp, S.L.S., Utsunomiya, S., and Ewing, R.C. 2006. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate: Formation of Cr-goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3582-92.
- Zümreoglu-Karan, B.A.A. Layered double hydroxides -multifunctional nanomaterials. *Chemical Papers*, 2012. p. 1.
- Goh, K.H., Lim, T.T., and Dong, Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42, 1343-68.
- Schwertmann, U., and Fechter, H. 1994. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Anglais*, 29, 87-92.
- Williams, A.G.B., and Scherer M.M. 2001. Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust. *Environmental Science & Technology*. 35, 3488-94.
- Legrand, L., El Figuigui, A., Mercier, F., and Chausse, A. 2004. Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies. *Environmental Science & Technology*, 38, 4587-95.
- U. S. EPA, Method 7196A, Revision 1. Chromium hexavalent colorimetric, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1992.
- Cullity, B.D., 1978. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publication Co. Reading Massachusetts
- Bond, D.L., and Fendorf, S. 2003. Kinetics and structural constraints of chromate reduction by green rusts. *Environmental Science & Technology*, 37, 2750-7.
- Drissi, S.H., Refait, P., Abdelmoula, M., and Génin, J.M.R. 1995. The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. *Corrosion Science*, 37, 2025-41.
- Alidokht, L., Oustan, S., Khataee, A., Neyshabouri, M.R., and Reyhanitabar, A. 2016. Enhanced removal of chromate by graphene-based sulfate and chloride green rust nanocomposites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 266-274.





# 16<sup>th</sup> Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



**Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health**

## **Application of Carbonated GreenRust Nano-Sheets for Removal of Cr<sup>VI</sup> from Aqueous Solution**

Leila Alidokht,\*<sup>1</sup> Shahin Oustan,<sup>2</sup> Alireza Khataee,<sup>3</sup> Mohammad R. Neyshaburi,<sup>2</sup> Adel Reyhanitabar<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Postdoctoral researcher, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

<sup>2</sup> Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

<sup>3</sup> Prof., Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Applied Chemistry Department, Faculty of Chemistry University of Tabriz, Iran

<sup>4</sup> Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

### **Abstract**

Hexavalent chromium (Cr<sup>VI</sup>) compounds are highly toxic in biological systems due to their strong oxidizing properties. Reduction of Cr<sup>VI</sup> to trivalent chromium (Cr<sup>III</sup>) and subsequent precipitation significantly diminish its toxic effects. Therefore, in the present study carbonated Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> layered double hydroxides (GR<sub>CO3</sub>) was used for reductive removal of Cr<sup>VI</sup> from aqueous solution. In this process, removal of Cr<sup>VI</sup> occurs through its reduction to Cr<sup>III</sup> by Fe<sup>II</sup> present in the GR<sub>CO3</sub> structure (Fe<sup>II</sup><sub>(s)</sub>). Removal efficiency of Cr<sup>VI</sup> at Cr<sup>VI</sup>/Fe<sup>II</sup><sub>(s)</sub> ratio of 0.6, initial pH=8.5 and reaction time 60 min was 58%, which increased to 75% by decreasing pH to 4. Cr<sup>VI</sup> removal efficiency was increased from 48% to 85% by decreasing Cr<sup>VI</sup>/Fe<sup>II</sup><sub>(s)</sub> ratio from 0.9 to 0.33. At the same experimental conditions, reaction under N<sub>2</sub> atmosphere led to 10% increase in Cr<sup>VI</sup> removal efficiency. The kinetics of Cr<sup>VI</sup> reduction by GR<sub>CO3</sub> was well described by pseudo-second order kinetic model. Generally, GR<sub>CO3</sub> is a fast and effective reductant of Cr<sup>VI</sup> and therefore can be successfully used for remediation of Cr-contaminated waters.

**Keywords:** Remediation of water pollution; Cr<sup>VI</sup> reduction; Nano-sheet; Green Rust.