

Adsorption of Chromium III Species from Colorant Tannery Wastewater by Silica Nano-Particles

Zahra Hosseine Amirhandeh¹, Amin Salem¹, Shiva Salem²

1- Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran, P. O. Box: 51335-1996.

2- Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran, P. O. Box: 419-57155.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 05- 12- 2022

Accepted: 28 -05 -2023

Available online: 12 -11-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.3.1.7

Keywords:

Rice husk

Tannery wastewater

Chromium species

Meso-silica powder

Ultrasound-assisted precipitation

Adsorption

ABSTRACT

The current research uses silica nanoparticles produced from rice husk through conventional and sonochemical precipitation to treat industrial tannery wastewater. The effects of NaOH concentration, precipitation pH, and ageing time on adsorption properties were studied via the central composite design (CCD) method. The obtained results indicated that rice husk ash, as a precursor used in the preparation of silica, should be dissolved in the dilute NaOH solution, 0.5 mol L⁻¹, and precipitation pH should be controlled at the level of 9.0 to achieve an adsorbent with proper performance. Although the surface area of powder produced conventionally is larger than that obtained by the sonochemical method, the pore size distribution plays an effective role in the adsorption of Cr III compounds. The precipitation under sonication leads to large pores distributed in the 4-38 nm range, facilitating the diffusion of chromium compounds even in acidic environments.



Corresponding author: salem@sut.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

جذب ترکیبات کروم III از پساب رنگی صنعت چرم توسط نانوذرات سیلیس

زهرا حسینی امیرهنده^۱، امین سالم^{۲*}، شیوا سالم^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶.

۳- استاد، گروه مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵.

چکیده

در تحقیق حاضر از نانوذرات سیلیس تهیه شده از پوسته برنج به روش ترسیب متداول و فراصوت برای تصفیه پساب واحد تولید چرم استفاده است. اثر غلظت سود، pH ترسیب و زمان پیرسازی بر بازدهی جذب سیلیس به کمک روش طراحی مرکب مرکزی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج آزمایشات نشان داد که خاکستر پوسته برنج به عنوان پیش ماده مورد استفاده در تهیه سیلیس، باید در محلول رقیق سود با غلظت ۰/۵ مولار حل شود و pH ترسیب نیز باید در حدود ۹/۰ کنترل گردد تا جاذبی با عملکرد مناسب برای حذف ترکیبات کروم III حاصل شود. هر چند سطح ویژه سیلیس بدست آمده با روش رسوبدهی متداول، بزرگتر از مقدار آن برای جذب حاصل از ترسیب تحت امواج فراصوت است، توزیع اندازه خلل دارای نقش اساسی در جذب ترکیبات کروم است. ترسیب تحت فراصوت منجر به منافذ بزرگی می‌شود که در محدوده ۳۸-۴ نانومتر توزیع می‌شوند و نفوذ ترکیبات کروم را حتی در محیط‌های اسیدی تسهیل می‌کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۷

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۰۸/۲۱

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۲۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.3.1.7

واژه‌های کلیدی:

پوسته برنج

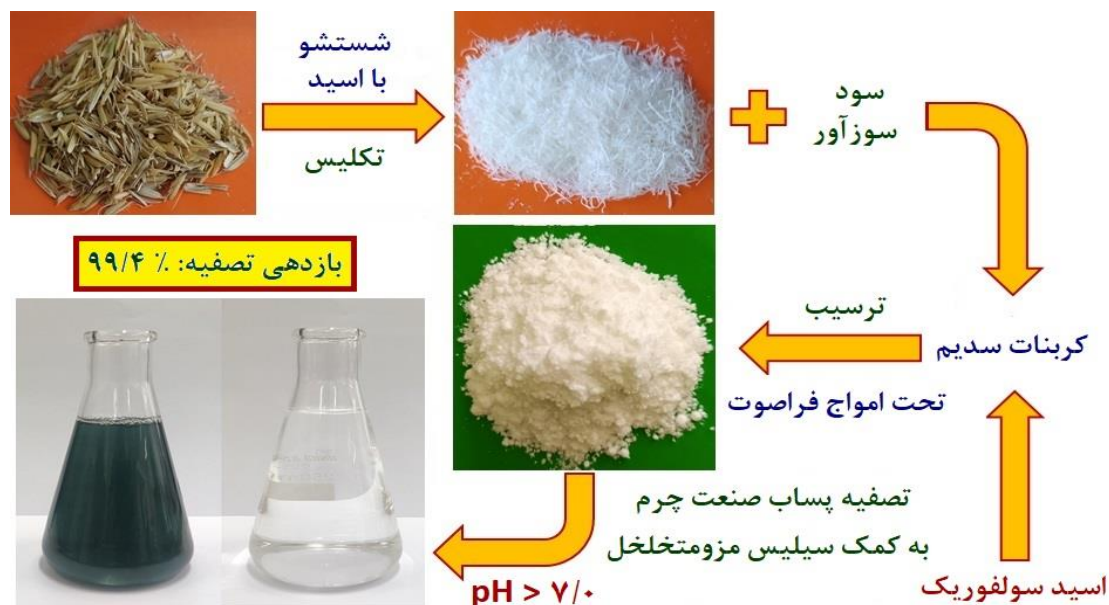
پساب واحد تولید چرم

ترکیبات کروم

سیلیس مزو متخلخل

ترسیب فراصوت

جذب سطحی



۱- مقدمه

استفاده از پسماندهای کشاورزی برای تصفیه پساب‌های صنعتی به دلیل در دسترس بودن، هزینه پایین و پایداری در شرایط مختلف شیمیایی، موضوعی جذاب از دیدگاه علمی و فناوری است (۱، ۲). پوسته برنج یکی از ضایعات کشاورزی است که در واحدهای خرمکوبی برنج انباشته شده و عموماً از طریق سوزاندن مدیریت می‌شود که نتیجه آن آلودگی آب، هوا و خاک است. پوسته برنج به عنوان منبع سیلیس شناخته شده است و می‌تواند با روش‌های مختلف به جذب با ارزش تبدیل و با مواد گران قیمت دیگر جایگزین شود. تصفیه پساب‌های آلوده به فلزات سنگین با استفاده از سیلیس استخراج شده از پوسته برنج توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته است. فناوری زیست سازگار برای تولید نانوذرات سیلیس از پوسته برنج ابداع گردیده است (۳). نانوذرات کروی شکل سیلیس در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برومید به روش سل-ژل و به کمک مخلوط آب و بوتانول تهیه شده است (۴). استفاده از اسید سیتریک برای استخراج سیلیس از پوسته برنج مزایای زیستی و اقتصادی زیادی نسبت به تهیه آن با اسید هیدروکلریک دارد (۵). پودر سیلیس از طریق شستشوی اسیدی پوسته برنج و تجزیه حرارتی آن بدست آمدند (۶، ۷). از امواج فراصوت برای استخراج نانوذرات سیلیس از پوسته برنج استفاده شده است (۸، ۹)، سیلیس مزومتخلخل اصلاح شده توسط مواد آلی، جاذب مناسبی برای جذب یون‌های فلزات سنگین تشخیص داده شده است (۱۰).

دباغی فرآیندی است که در آن پوست حیوانات به چرم تبدیل می‌شود که به عنوان یک صنعت آلاینده محیط‌زیست شناخته شده است. با وجود اینکه تجارت چرم با تولید محصولات مرغوب از اهمیت اقتصادی بالایی برخوردار است، دباغی به عنوان یک صنعت خطرناک مورد انتقاد قرار می‌گیرد و به دلیل استفاده از مواد شیمیایی، باعث آلودگی محیط‌زیست می‌شود. فرآیند اولیه شامل حذف مواد زائد چسبیده به پوست بوده و اکثر چرم‌ها به کمک دباغی با کروم تولید می‌شوند که در آن یون کروم در ساختار پوست نفوذ کرده و منجر به پیوند برگشت‌ناپذیر با پروتئین کلاژن می‌شود. دباغی معمولاً با استفاده از نمک‌های کروم III و یا VI انجام می‌شود لذا پساب خروجی صنعت چرم حاوی یون‌ها و کمپلکس‌های خطرناک کروم بوده و موجب آلودگی محصولات کشاورزی و دامی می‌شود. بروز بیماری‌های شدید چشم، پوست و یا مشکلات گوارشی می‌تواند ناشی از آلودگی منابع آبی و غذایی با کروم باشد. این پساب‌ها ماهیت اسیدی داشته و عموماً با آهک خنثی می‌شوند. با این وصف تصفیه پساب صنعت چرم نیازمند نوآوری است.

برای مدت طولانی، تصفیه پساب صنعت چرم چالش زیست‌محیطی کشورهای متعددی بوده است. پساب جمع‌آوری شده

باید قبل از تخلیه به محیط به کمک روش‌های ترسیب شیمیایی، اکسیدشدن، انعقاد، جداسازی غشایی و جذب سطحی (۱۱) تصفیه شود که در این بین، جذب سطحی به عنوان فرآیندی موثر، شناخته شده است. آهک (۱۲)، سنگ معدن فسفات (۱۳)، پسماند بوکسیت (۱۴)، رس‌ها (۱۵) و کربن فعال (۱۶)، جاذب‌های کارآمدی برای حذف ترکیبات کروم از نظر اقتصادی هستند. پسماندهای نباتی، پتانسیل بیشتری برای حذف یون کروم VI از محلول آبی دارند (۱۷). زیست توده اصلاح شده با TiO_2 باعث افزایش جذب کروم VI می‌شود (۱۸). نانوذرات آهن پوشش داده شده روی زغال بدست آمده از لجن می‌تواند کروم III و VI را حذف کند (۱۹). نانوالیاف پلی آنیلین پوشش داده شده روی نانوذرات سیلیس، کارایی قابل قبولی برای جذب Cr^{3+} نشان داده است (۲۰). کاربرد سیلیس عامل‌دار شده با اسید سولفونیک نیز برای حذف کروم III استفاده شده است (۲۱). ژئولیت A بدست آمده از دو منبع کائولن کشور اتیوپی برای تصفیه پساب دباغی آلوده به کروم III مورد استفاده قرار گرفته است (۲۲). کروم III را می‌توان به سرعت از پساب دباغی در محدوده pH ۲ تا ۱۰ توسط ترکیبات بیس فسفونات جدا کرد (۲۳). نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده Fe_3O_4 به کمک اسید پلی اکریلیک برای حذف کروم III از پساب صنعت چرم مناسب تشخیص داده شده است (۲۴). حذف کروم VI می‌تواند با استفاده از پوسته برنج و تخم مرغ انجام شود (۲۵، ۲۶). از CaO و $Ca(OH)_2$ برای حذف کروم III از پساب دباغی به کمک ترسیب استفاده شده است (۲۷). نی چینی خشک شده برای جذب یون‌های کروم III از پساب صنعت چرم مورد استفاده قرار گرفته که ظرفیت جذب بالایی نداشته است (۲۸). نانو ذرات سیلیس عامل‌دار شده توانایی بالایی در جذب سریع یون‌های کروم III داشته است (۲۹). سیستم ترکیبی شامل ترسیب شیمیایی و زیستی برای تصفیه پساب صنعت چرم دباغی استفاده شده که در آن کروم III به روش ترسیب و کروم VI به روش زیستی حذف شده‌اند (۳۰). به طور کلی استفاده از فناوری‌های جدید مانند روش‌های الکتروشیمیایی (۳۱) و فیلتراسیون (۳۲) برای حذف کروم، گران، پیچیده، انرژی بر و نیازمند تربیت پرسنل ماهر هستند در حالی که استفاده از فرآیند جذب سطحی مقرون‌به‌صرفه، ساده و کم هزینه بوده و می‌توان از پسماندهای کشاورزی مانند ضایعات برگ چای، باگاس قند، نارگیل، پوست موز، پوست برنج، خاک اره، پوسته تخم مرغ که دارای ظرفیت جذب مناسبی هستند برای تصفیه پساب‌های آلوده به کروم III استفاده کرد (۳۳).

علاوه بر انباشت پسماند جامد در واحدهای تولید چرم، گسترش آلودگی به منابع آبی و خاک مشکل اساسی ناشی از این صنعت است با این حال خطرات منبعث از این پساب‌ها را می‌توان با جذب روی جاذب پایدار برطرف کرد. سمیت افزودنی‌های شیمیایی برای سنتز جاذب‌ها، مانع توسعه استفاده از این مواد برای حذف ترکیبات کروم

اولیه سیلیکات سدیم، محدوده غلظت سود ۰/۵ تا ۱/۵ مولار در نظر گرفته شد تا مطالعه در غلظت بالا، متوسط و پایین سیلیکات سدیم انجام شود. برای ارزیابی اثر pH بر پیرسازی، لازم است تا ترسیب سیلیس در سه شرایط اسیدی، خنثی و بازی انجام شود. با این وصف ترسیب سیلیس با افزودن محلول اسید سولفوریک غلیظ ۵/۰ مولار انجام شد که در آن pH سیستم در سه سطح ۵/۰، ۷/۰ و ۹/۰ کنترل شد. رسوبات به مدت ۶ و ۱۲ ساعت در دمای اتاق پیرسازی و چندین بار با آب مقطر گرم شسته و پس از جداسازی با سانتریفیوژ در دمای ۸۰ °C خشک شدند. اثرات غلظت سود، pH ترسیب و زمان پیرسازی بر بازدهی حذف کروم بر اساس الگوریتم طراحی مرکب مرکزی و شرایطی که در جدول ۱ ذکر گردیده به کمک نرم افزار Minitab نسخه ۱۶ ایالات متحده آمریکا مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای ارزیابی اثر امواج فراصوت بر بازدهی جذب سیلیس نیز تمام مراحل ترسیب که در بالا به طور مفصل بیان گردید، تحت امواج فراصوت (S10H, 40 kHz, Elma, Germany) تکرار شدند.

جدول ۱: طراحی مرکب مرکزی برای تولید پودر سیلیس.

Table 1: Central composite design for production of silica powders.

Production condition	NaOH concentration (mol L ⁻¹)	pH	Aging time (h)
C1	0.5	5	0
C2	0.5	7	6
C3	0.5	9	0
C4	0.5	5	12
C5	0.5	9	12
C6	1.0	7	0
C7	1.0	5	6
C8	1.0	7	6
C9	1.0	7	6
C10	1.0	7	6
C11	1.0	7	6
C12	1.0	7	6
C13	1.0	7	6
C14	1.0	7	12
C15	1.0	9	6
C16	1.5	5	0
C17	1.5	5	12
C18	1.5	7	6
C19	1.5	9	0
C20	1.5	9	12

بوده است لذا باید جاذب‌های زیست‌سازگار و مقرون‌به‌صرفه از منابع نباتی با روش سبز برای تصفیه پساب صنعت چرم تولید شوند. به نظر می‌رسد سیلیس استخراج شده از خاکستر پوسته برنج می‌تواند جایگزین مناسبی برای حذف ترکیبات کروم باشد لذا در مطالعه حاضر نانوذرات مزومتخلخل سیلیس از خاکستر پوسته برنج با روش ترسیب متداول و تحت امواج فراصوت تهیه شده و عملکرد آنها برای تصفیه پساب خروجی از یک واحد تولید چرم ارزیابی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

حدود ۱۰۰ لیتر از پساب آلوده به کروم III از یک واحد تولید چرم واقع در شهر تبریز تهیه شد. پساب جمع آوری شده قبل از تصفیه از نظر pH و غلظت یون کروم مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها، حاکی از غلظت بالای کروم به مقدار ۷۶۷ میلی گرم در لیتر بوده و pH پساب حدود ۶/۰ تعیین شد که ماهیت اسیدی دارد. پوسته برنج نیز از یک واحد خرمن‌کوبی محلی در استان گیلان دریافت و زیر نور آفتاب خشک شد. پسماند نباتی انتخاب شده برای جداسازی ناخالصی‌ها مانند سنگ به صورت دستی غربال و سپس آسیاب گردید و برای کاربردهای بعدی در کیسه پلاستیکی ذخیره شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر شامل اسید هیدروکلریک (HCl، ۳۷ درصد)، اسید سولفوریک (H₂SO₄، ۹۸ درصد) و هیدروکسید سدیم (NaOH، ۹۹ درصد) بوده که برای حذف ناخالصی‌ها، تهیه محلول‌ها و ترسیب سیلیس استفاده شده‌اند.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- تهیه پودر سیلیس

ماده اولیه مورد استفاده برای تولید پودر سیلیس، خاکستری است که از تکلیس پوسته برنج شسته شده با محلول اسید هیدروکلریک غلیظ، ۳/۰ مولار، بدست آمد. ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید به یک بالن حاوی ۱۰ گرم پوسته برنج اضافه شد و در دمای ۸۰ °C به شدت هم زده شد. فرآیند استخراج جامد-مایع به مدت ۴ ساعت انجام و سپس سوسپانسیون صاف شده چندین بار با آب مقطر گرم شسته شد تا یون‌های باقی‌مانده حذف شوند. پس از خشک شدن، کیک حاصله به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰۰ °C کلسینه شد تا پیش‌ماده برای تهیه پودر سیلیس بدست آید. ۵ گرم از پیش‌ماده آماده شده برای تهیه محلول سیلیکات سدیم به ۱۰۰ میلی لیتر محلول سود با غلظت ۰/۵ تا ۱/۵ مولار اضافه و فرآیند انحلال در دمای ۸۰ °C در شرایط تقطیر برگشتی انجام شد. غلظت سیلیکات سدیم در محلول می‌تواند تشکیل ذرات نانومتری و مزو متخلخل سیلیس را به شدت تحت تاثیر قرار دهد لذا برای مطالعه اثر غلظت

Germany) تعیین شدند. ساختار بی‌شکل پودرهای سیلیس نیز توسط پراش پرتو ایکس (XRD, D-5000, Siemens, Germany) با تابش پرتو توسط لامپ Cu-K α در محدوده 2 θ ۱۰ تا ۵۰ $^\circ$ با سرعت $0.2^\circ s^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفتند. مورفولوژی ذرات سیلیس نیز با استفاده از سطوح پوشش داده شده با طلا، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; MIRA3, Tescan, Czech Republic) مطالعه شدند. ویژگی‌های فیزیکی جاذب‌ها شامل سطح ویژه، حجم کل و میانگین قطر خلل به کمک ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن (Chem BET 3000, Quantachrom, USA) در دمای $196^\circ C$ - اندازه گیری شدند اما قبل از آن، نمونه‌ها در دمای $150^\circ C$ به مدت ۴ ساعت تحت خلا گاززدایی شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر مشخصه‌های استخراج بر بازدهی جذب کروم از پساب

اثرات توأم غلظت سود و pH ترسیب بر بازدهی جذب کروم در شکل ۱ نشان داده شده است که در آن ذرات سیلیس با روش‌های متداول و به کمک امواج فراصوت با زمان پیرسازی ۶ ساعت تهیه شده‌اند. بازدهی جذب با افزایش pH بهبود یافته و زمانی که غلظت سود در مقادیر پایین و بالا کنترل شود، به بیش از ۶۰ درصد می‌رسد. اگر غلظت سود در سطح ۰/۵ مولار حفظ شود، ترسیب در محدوده pH ۷/۰ تا ۸/۰ موجب نیل به بیشینه بازدهی (بالای ۶۰ درصد) می‌شود (شکل ۱ الف).

۲-۲- حذف ترکیبات کروم توسط پودر سیلیس

جذب ناپیوسته با اضافه کردن مقادیر مختلفی از پودر سیلیس به میزان ۳۰ تا ۳۰۰ میلی گرم به پساب انجام، سوسپانسیون‌ها به مدت ۴ ساعت مخلوط و به مدت یک شبانه روز در حالت سکون جهت نیل به تعادل حفظ شدند. برای مطالعه وابستگی جذب به pH، آزمایش‌ها با تنظیم آن در حدود ۹/۰ از طریق افزودن محلول رقیق سود، ۰/۱ مولار، تکرار گردیدند. در نهایت ذرات سیلیس حاوی آلاینده‌ها به کمک سانتریفیوژ از پساب تصفیه شده جدا شدند. غلظت یون کروم به کمک دستگاه جذب اتمی (Varian model SpectraAA-220, Mulgrave, Vic., Australia) اندازه‌گیری شد. بازدهی و ظرفیت جذب ذرات سیلیس در شرایط تعادل به کمک رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شدند:

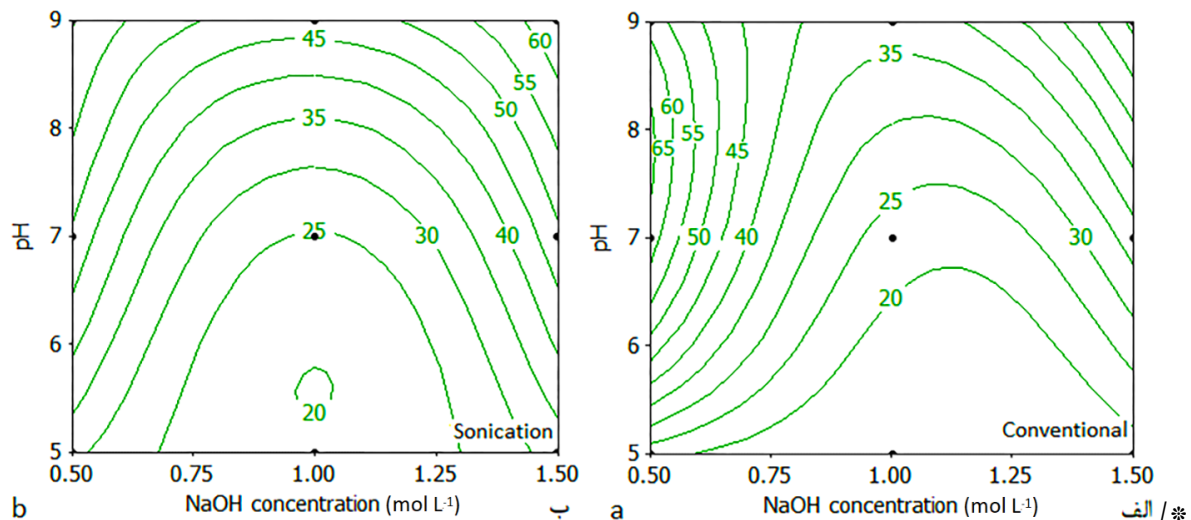
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه، C_e غلظت نهایی یون کروم بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم خشک سیلیس بر حسب گرم است.

۲-۳- مشخصه‌یابی ساختار خاکستر و جاذب‌ها

ترکیب شیمیایی خاکستر و جاذب توسط دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF, PW1410, Philips, Nederland) تعیین شدند. باندهای شیمیایی موجود در خاکستر و جاذب‌ها به کمک طیف‌های FTIR (Tensor 27, Broker, $4000-400\text{ cm}^{-1}$) محدوده اعداد موج



شکل ۱: بازدهی جذب کروم در مقابل غلظت سود و pH ترسیب برای جاذب تهیه شده از طریق روش‌های ترسیب (الف) متداول و (ب) به کمک امواج فراصوت، زمان پیرسازی: ۶ ساعت و pH پساب: ۶/۰.

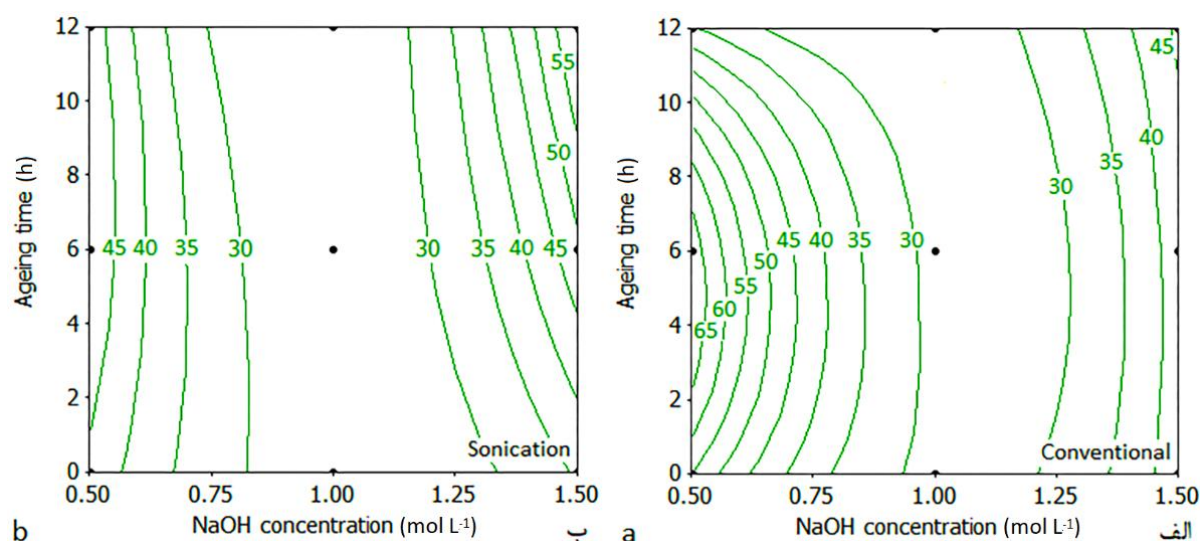
Figure 1: Chromium adsorption efficiency versus NaOH concentration, and precipitation pH, for adsorbents produced via (a) conventional, and (b) sono-chemical precipitation, aging time: 6 h, wastewater pH: 6.0.

شده به روش ترسیب متداول تحت تأثیر زمان پیرسازی است. رسوب بدست آمده در شرایط به شدت قلیایی، نیازمند پیرسازی نبوده، در غیر این صورت بازده جذب کروم به کمتر از ۴۰ درصد افت می‌کند. پیرسازی در زمان طولانی می‌تواند منجر به تخریب ساختار جاذب در محیط قلیایی شود. اگرچه پیرسازی در مدت ۱۲ ساعت دوباره می‌تواند بازده جذب کروم را تا ۵۰ درصد افزایش دهد اما نمی‌تواند به طور موثر مقدار قابل توجهی از آلاینده را جذب کند. با رسوب دهی در شرایط قلیایی، بر بار منفی سطح سیلیس افزوده می‌شود که این امر حذف ترکیبات کروم را تسهیل می‌کند. جذب آلاینده از پساب توسط سیلیس تهیه شده تحت امواج فراصوت با افزایش زمان پیرسازی بهبود می‌یابد که از نظر مهندسی ارزشمند است. با وجود اینکه سیلیس تهیه شده تحت امواج فراصوت در محیط اسیدی نمی‌تواند فرآیند تصفیه را به طور موثری بهبود دهد، پیرسازی به مدت ۱۲ ساعت در محیط قلیا بازده جذب کروم را به بالای ۶۵ درصد ارتقا می‌دهد.

برای تحلیل داده‌های تصفیه پساب، مقادیر کدگذاری شده به جای مقادیر مطلق برای متغیرهای مورد مطالعه وارد نرم‌افزار Minitab شد. بازده جذب کروم، R، به عنوان پاسخ فرآیند تصفیه، به صورت تابعی از غلظت سود، X_1 ، pH، X_2 و زمان پیرسازی، X_3 ، برای تعیین شرایط مناسب تهیه جاذب توسط نرم افزار ارائه شدند. بازده جذب کروم توسط پودر سیلیس تهیه شده به روش متداول:

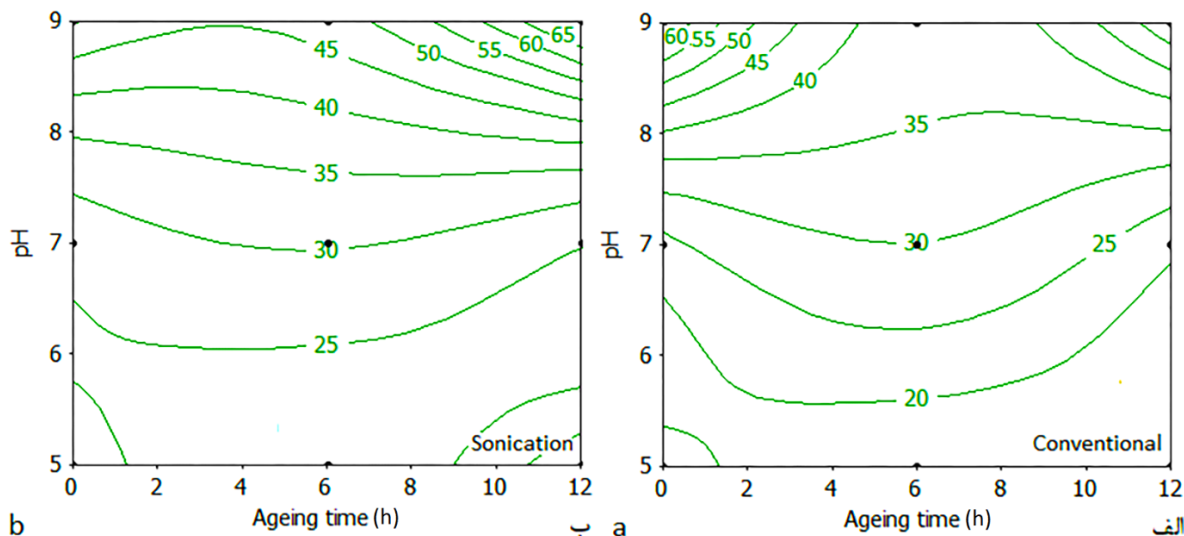
$$R = -184.0X_1 + 27.4X_2 - 2.4X_3 + 84.0X_1^2 - 1.3X_2^2 + 1.8X_1X_3 \quad (3)$$

باید توجه شود که ترسیب به کمک امواج فراصوت نمی‌تواند بازدهی پودر سیلیس را در مقایسه با آنچه که در مورد عملکرد جاذب تهیه شده به روش متداول مشاهده شد، بهبود دهد (شکل ۱ ب). اگرچه ترسیب در شرایط قلیایی منجر به افزایش کارایی جاذب می‌شود اما کمینه بازدهی جذب ترکیبات کروم مربوط به جاذبی است که با غلظت متوسط سود یعنی ۱/۰ مولار تهیه شده است. اثرات هم‌زمان غلظت سود و زمان پیرسازی بر بازدهی جذب کروم در pH ترسیب ۷/۰ در شکل ۲ نشان داده شده است. اگر رسوب در مدت ۶ ساعت پیرسازی شود، بهبود قابل توجهی در بازده جذب جاذب تهیه شده به روش ترسیب متداول رخ می‌دهد (شکل ۲ الف) در حالی که ترسیب به تحت امواج فراصوت بر عملکرد جاذب در همان شرایط اثر منفی دارد (شکل ۲ ب). اگرچه بازدهی جذب برای سیلیس تهیه شده به روش متداول با کنترل زمان پیرسازی در مدت ۶ ساعت به ۶۵ درصد می‌رسد اما امواج فراصوت منجر به ثبات در بازدهی می‌شود. به طور کلی، جاذب تهیه شده با غلظت پایین سود می‌تواند کروم بیشتری را نسبت به سیلیس بدست آمده با غلظت متوسط قلیا (۱/۰ تا ۱/۲۵ مولار) جذب کند. به منظور دستیابی به بازده بالای ۵۵ درصد برای سیلیس تهیه شده به کمک امواج فراصوت، باید از محلول قلیا با غلظت ۱/۵ مولار استفاده شود. جذب ترکیبات کروم به راحتی به کمک سیلیس پیرسازی شده در مدت ۱۲ ساعت انجام می‌شود. با توجه به کانتور ارائه شده در شکل ۳ الف، عملکرد جاذب تهیه



شکل ۲: بازدهی جذب کروم در مقابل غلظت سود و زمان پیرسازی برای جاذب تهیه شده از طریق روش‌های ترسیب (الف) متداول و (ب) به کمک امواج فراصوت، pH ترسیب: ۷/۰ و pH پساب: ۶/۰.

Figure 2: Chromium adsorption efficiency versus NaOH concentration, and aging time, for adsorbents produced via (a) conventional, and (b) sonochemical precipitation, precipitation pH: 7.0, wastewater pH: 6.0.



شکل ۳: بازدهی جذب کروم در مقابل زمان پیرسازی و pH ترسیب برای جاذب تهیه شده از طریق روش‌های ترسیب (الف) متداول و (ب) به کمک امواج فراصوت، غلظت سود: ۱/۰ مولار و pH پساب: ۶/۰.

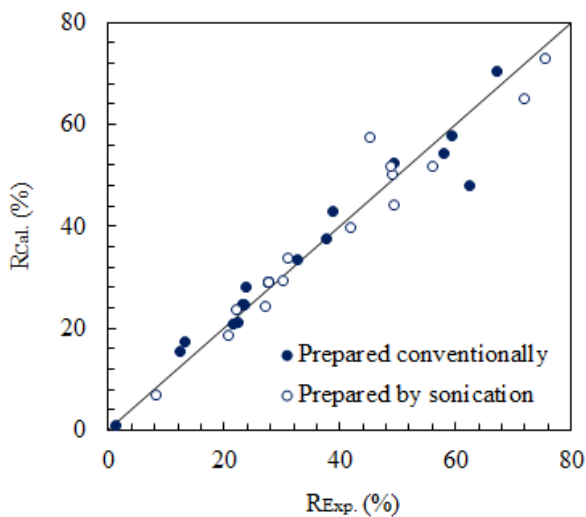
Figure 3: Chromium adsorption efficiency versus aging time, and precipitation pH, for silica powders produced via (a) conventional, and (b) sono-chemical precipitation, NaOH concentration: 1.0 mol L⁻¹, wastewater pH: 6.0.

که پیرسازی در مدت ۱۲ ساعت انجام شود. در چنین شرایطی بازده جذب به ۷۵/۵ درصد می‌رسد.

بازده جذب کروم توسط پودر سیلیس تهیه شده به کمک امواج فراصوت:

۲-۳- پایداری سیلیس و تاثیر pH پساب بر بازدهی جذب کروم

عملکرد پودرهای سیلیس تهیه شده با دو روش در شرایط مختلف پساب برای جذب کروم در جدول ۳ خلاصه شده است.



شکل ۴: بازدهی جذب کروم محاسبه شده توسط مدل‌های پیشنهادی در برابر مقادیر حاصل از آزمایش برای پودرهای سیلیس تهیه شده در شرایط مختلف.

Figure 4: Adsorption efficiency of chromium species calculated by represented models versus those obtained experimentally for silica powders prepared at different conditions.

$$R = -181.2X_1 + 26.6X_2 - 6.7X_3 + 87.8X_1^2 - 1.4X_2^2 + 6.1X_1X_3 + 0.9X_2X_3 - 0.7X_1X_2X_3 \quad (۴)$$

روابط فوق با ضرایب همبستگی غیرخطی $R^2 > 0.98$ پیش‌بینی رضایت‌بخشی را در مورد بازدهی ارائه می‌دهند. مقادیر کمتر از ۰/۰۵ بدست آمدند که نشان می‌دهد تک‌تک عبارات چند جمله‌ای از نظر آماری معنی‌دار هستند. برای ارزیابی دقت مدل‌های مذکور، مقادیر بازدهی محاسبه شده برای جذب کروم در برابر بازدهی حاصل از آزمایشات تصفیه پساب در شکل ۴ ترسیم شده است. صرف‌نظر از دو موردی که در آن خطای پیش‌بینی بیش از ۱۰ درصد است، داده‌های حاصل بر روی نیم‌ساز ناحیه اول و سوم قرار گرفته‌اند لذا مدل‌های پیشنهادی به خوبی توانسته بازدهی جذب کروم را به خوبی به صورت تابعی از شرایط تهیه بیان کند. با وجود اینکه ضرایب روابط تقریباً یکسان به نظر می‌رسند، اما ضرایب آخرین عبارات‌های رابطه ۴ باعث ایجاد تفاوت‌های اساسی در تعیین شرایط مطلوب برای نیل به جاذبی با بیشینه بازدهی می‌شود. روابط مذکور قادر هستند تا مقادیر غلظت سود، pH رسوب دهی و زمان پیرسازی را برای نیل به بازدهی ۶۵ درصد را تعیین نمایند. مطابق داده‌های جدول ۲ غلظت سود و pH رسوب دهی برای تولید پودر سیلیس توسط هر دو روش یکسان بوده اما زمان پیرسازی می‌تواند به طور موثری عملکرد جاذب را تحت تاثیر قرار دهد. پودر سیلیس تهیه شده به کمک امواج فراصوت، ساختار موثری را برای جذب ترکیبات کروم فراهم می‌کند به شرطی

منفی سطح ذرات سیلیس توسط یون‌های H^+ خنثی شده و در صورتیکه غلظت این یون افزایش یابد نوع بار سطح عوض شده و دارای بار مثبت می‌شود. در چنین شرایطی به جای جذب، دفع توسط بارهای مثبت رخ داده و جذب کروم به شدت کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت یون OH^- چگالی بار منفی بر روی نانوذرات افزایش یافته لذا جذب یون‌های با بار مثبت به سهولت انجام می‌شود. عامل دوم، تشکیل ترکیبات مختلف کروم III و جاذبه الکترواستاتیکی بین ترکیبات دارای بار مثبت و سطح سیلیس با بار منفی است که سازوکار غالب برای جذب آلاینده است. تفاوت در بازدهی جذب کروم بر روی پودر سیلیس را می‌توان به ماهیت شیمیایی ترکیبات کروم و ساختار جاذب مربوط دانست. با وجود اینکه Cr^{3+} یون غالب با شعاع یونی 0.615 \AA در pH کمتر از ۲/۰ است، یون‌های $Cr(OH)_2^{2+}$ ، $Cr(OH)_2^+$ و $Cr_3(OH)_4^{5+}$ کمپلکس‌هایی هستند که تا pH ۶/۰ تشکیل شده و بر روی ذرات سیلیس جذب می‌شوند (۱۶). از یک طرف با افزایش pH چگالی بار منفی سطح ذرات سیلیس افزایش یافته و تمایل به جذب ترکیبات مختلف کروم با بار مثبت افزایش می‌یابد از طرف دیگر ذرات کلئیدی $Cr(OH)_3$ شروع به تشکیل شدن می‌کنند که به آسانی از طریق ایجاد پیوند ئیدروژنی، جذب ذرات سیلیس می‌شوند. با توجه به داده‌های گزارش شده در جدول ۳، بازدهی جذب کروم در pH ۷/۰ به ۹۶ درصد می‌رسد. باید توجه شود که تشکیل $Cr(OH)_3$ در pH‌های بالاتر از ۹/۰ به طور کامل رخ می‌دهد اما قسمت عمده کروم موجود در پساب در شرایط خنثی به صورت الکترواستاتیک جذب می‌شود. بر این اساس ایزوترم جذب در دو pH ۶/۰ و ۹/۰ مطالعه شده که در قسمت بعد بدان پرداخته خواهد شد.

۳-۳- ایزوترم جذب

شکل ۵ اثر مقدار جاذب بر بازدهی جذب کروم را نشان می‌دهد که در آن سیلیس تهیه شده به کمک امواج فراصوت طی ۱۲ ساعت پیرسازی شده است. جاذب مذکور برای تعیین بیشینه مقدار سیلیس مورد نیاز برای جذب کروم از پساب در دو pH ۶/۰ و ۹/۰ مورد استفاده قرار گرفته است. اگر تصفیه پساب در محیط اسیدی انجام شود، افزایش مقدار سیلیس از ۵۰ به ۳۰۰ میلی گرم منجر به افزایش بازدهی از ۴۹/۴ به ۹۷/۳ درصد می‌شود. وابستگی جذب کروم به مقدار سیلیس با تغییر جرم جاذب از ۳۰ به ۱۵۰ میلی گرم در محیط قلیایی ارزیابی شد. مقدار جاذب مورد نیاز با افزایش pH پساب به دلیل تغییر در سازوکار جذب، چهار برابر کاهش می‌یابد. انتظار می‌رود که با افزایش pH، تعداد گروه‌های عاملی لازم جهت حذف ترکیبات کروم در محیط قلیایی به شدت افزایش یافته که منجر به کاهش مقدار سیلیس برای تصفیه مطلوب پساب می‌شود.

جدول ۲: شرایط مطلوب برای تهیه پودر سیلیس برای جذب کروم با

بیشینه بازدهی، pH پساب: ۶/۰.

Table 2: Proper conditions for fabrication of silica powders with maximal chromium adsorption efficiency, wastewater pH: 6.0.

Method	NaOH concentration (mol L ⁻¹)	Precipitation pH	Aging time (h)
Conventional	0.5	9.0	Without aging
Sonication	0.5	9.0	12

جدول ۳: اثرات زمان پیرسازی و pH پساب بر بازدهی جذب کروم توسط

سیلیس تولید شده با روش‌های ترسیب متداول و فراصوت.

Table 3: Effects of aging time, and wastewater pH on adsorption efficiency of chromium species onto silica powder produced via conventional, and sono-chemical precipitation.

Method	Aging time (h)	Wastewater pH	Efficiency (%)
Conventional	Without aging	6	66.8±2.8
	6	6	67.7±3.0
	12	6	49.4±2.2
Sonication	Without aging	7	96.1±1.4
		8	97.2±1.7
		9	99.4±0.8
	6	6	45.1±3.3
		6	66.2±2.0
		12	6

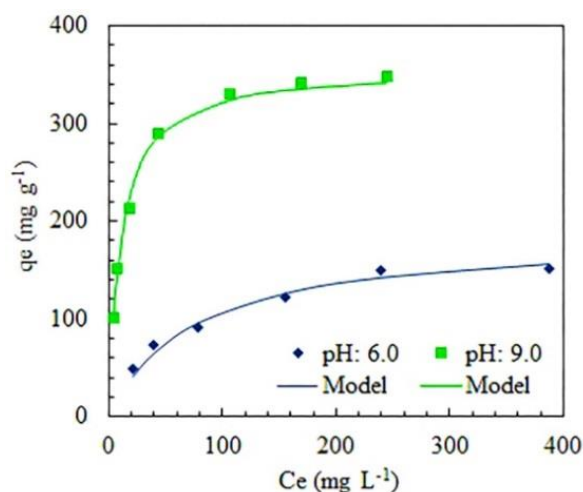
داده‌های جدول مذکور نشان می‌دهد که جاذب بدست آمده به روش ترسیب متداول با وجود پیرسازی در مدت ۶ ساعت دارای بازدهی تقریباً ثابتی بوده و دارای ساختار پایداری است. در صورتی که پیرسازی در زمان‌های طولانی تر از ۶ ساعت انجام شود افت قابل توجهی در بازدهی رخ خواهد داد. با افزایش زمان پیرسازی، بازدهی پودر سیلیس تهیه شده به کمک امواج فراصوت بهبود یافته لذا پیرسازی باید به مدت ۱۲ ساعت انجام شود تا موجب دستیابی به جاذبی با بازدهی بالای ۷۵ درصد شود. pH پساب نیز عامل مهم دیگری است که بر جذب کروم تأثیر می‌گذارد. مطابق داده‌های جدول ۳، بازدهی جذب کروم با تغییر pH از ۶/۰ به ۹/۰ از ۴۹/۴ به ۹۹/۴ درصد می‌رسد. در جذب کروم III دو عامل نقش اساسی دارند. عامل اول چگالی بار منفی موجود بر روی نانوذرات سیلیس است که تحت تأثیر pH پساب قرار دارد. بدیهی است که در شرایط اسیدی بار

جدول ۴: مشخصه‌های ایزوترم لانگمویر برای جذب کروم از پساب صنعت

چرم.

Table 4: Langmuir isotherm parameters for adsorption of chromium species from tannery wastewater.

pH	q_m (mg g^{-1})	K_L (L g^{-1})	R^2	R_L
6.0	185.2	0.014	0.990	0.085
9.0	357.1	0.093	0.994	0.014



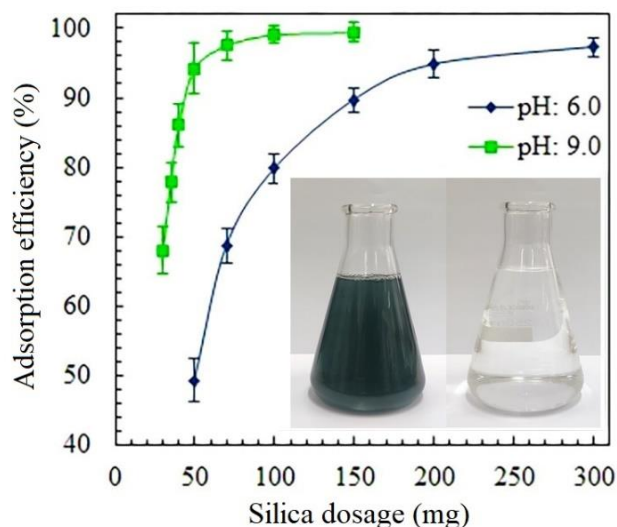
شکل ۶: ایزوترم لانگمویر برای جذب کروم در دو pH ۶/۰ و ۹/۰ توسط سیلیس تهیه شده به کمک ترسیب تحت امواج فراصوت، غلظت سود: ۰/۵ مولار، pH ترسیب: ۹/۰ و زمان پیرسازی: ۱۲ ساعت.

Figure 6: Langmuir isotherm for removal of chromium species at pH of 6.0, and 9.0 onto silica prepared by sono-chemical precipitation. NaOH concentration: 0.5 mol L⁻¹, precipitation pH: 9.0, and aging time: 12 h.

دیده می‌شود که q_m و K_L با افزایش pH پساب افزایش می‌یابند که این امر نشان‌دهنده توانایی جذب بیشتر آلاینده با تغییر pH است. ماهیت همگن سطح ذرات سیلیس مشهود بوده و تشکیل پوشش تک لایه‌ای از ترکیبات کروم بر روی سطح سیلیس آشکار است. ثابت بی‌بعدی به نام عامل جداسازی، R_L ، که به صورت $1/(1+K_L C_0)$ بیان می‌شود، برای ارزیابی ویژگی اساسی ایزوترم لانگمویر استفاده می‌شود. اگر مقدار R_L در محدوده صفر تا ۱/۰ قرار گیرد، فرآیند جذب مطلوب ارزیابی می‌شود. بر اساس داده‌های جدول ۴، مقادیر R_L در محدوده مذکور بوده که نشان دهنده جذب مطلوب ترکیبات کروم بر روی پودر سیلیس است.

۳-۴- مشخصات فیزیکی و شیمیایی پودر سیلیس

آنالیز شیمیایی خاکستر پوسته برنج به کمک دستگاه XRF نشان می‌دهد که پیش ماده حاوی ۹۹/۴ درصد SiO_2 است. اگرچه مقدار



شکل ۵: بازده جذب کروم در برابر مقدار سیلیس تهیه شده به کمک ترسیب تحت امواج فراصوت، غلظت سود: ۰/۵ مولار، pH ترسیب: ۹/۰ و زمان پیرسازی: ۱۲ ساعت.

Figure 5: Adsorption efficiency of chromium species versus silica dose prepared by sono-chemical precipitation, NaOH concentration: 0.5 mol L⁻¹, precipitation pH: 9.0, and aging time: 12 h.

هنگامیکه pH پساب در سطح ۶/۰ حفظ شود، یعنی شرایطی که پساب از واحد صنعتی خارج می‌شود، چگالی بار منفی بر روی نانوذرات سیلیس پایین بوده لذا تعداد نقاط فعال برای جذب کمپلکس‌های کروم از جمله، $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ و $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ کم بوده بنابراین برای جبران آن چاره‌ای جز افزایش مقدار جذب نیست در حالی‌که با افزایش pH تا ۹/۰ بر بار منفی سطح و تعداد نقاط فعال نانو ذرات سیلیس افزوده شده لذا انتظار می‌رود مصرف جذب کاهش یابد.

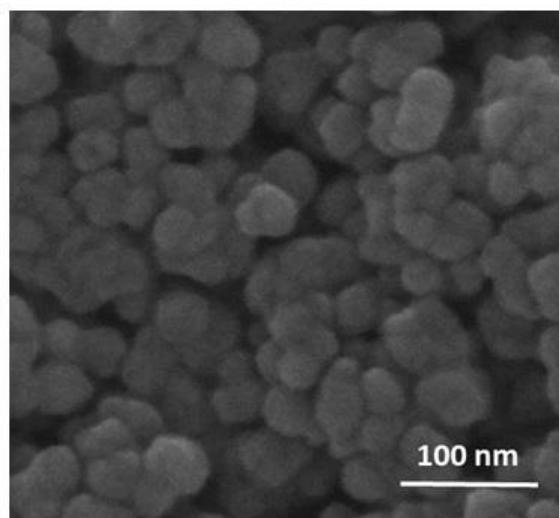
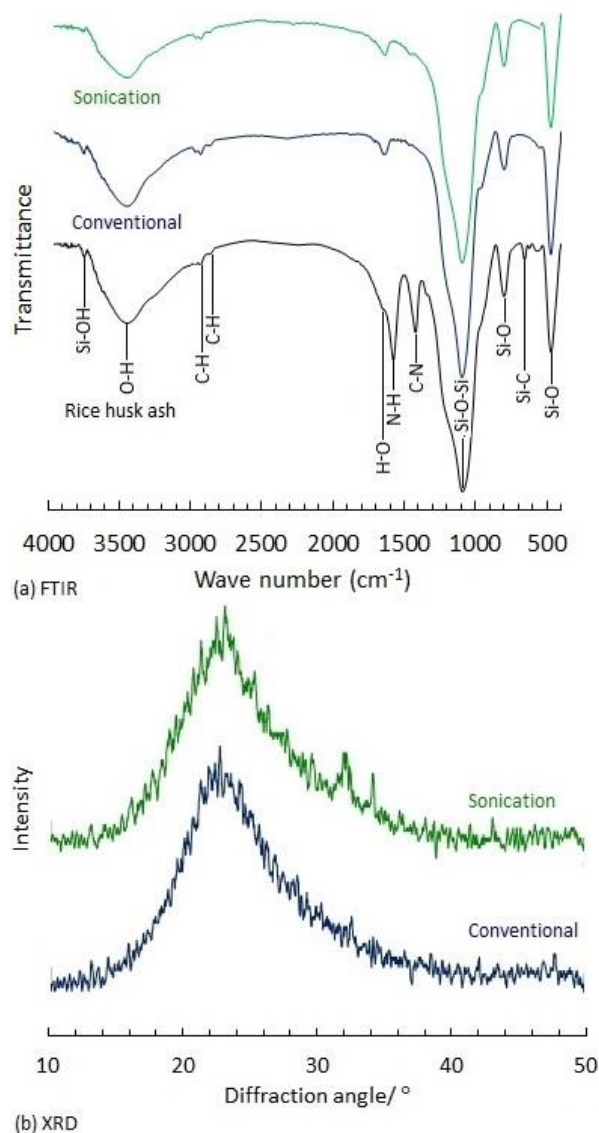
ایزوترم لانگمویر بر اساس تشکیل تک لایه اشباع از جذب شونده بنا گذاشته شده است که در آن انرژی جذب ثابت است. این ایزوترم به صورت خطی طبق رابطه ۵ ارائه می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

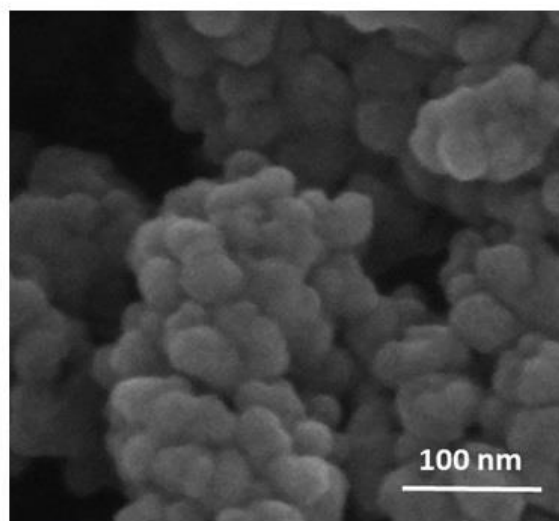
که در آن q_m بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه و K_L ثابت لانگمویر است. شکل ۶ تطبیق ایزوترم لانگمویر با داده‌های تجربی را برای جذب کروم روی ذرات سیلیس تهیه شده به کمک امواج فراصوت را در دو محیط اسیدی و قلیایی نشان می‌دهد. عوامل محاسبه شده برای ایزوترم لانگمویر در جدول ۴ گزارش شده است. تطبیق ایزوترم مذکور با داده‌های تجربی، بر اساس تغییرات C_e/q_e در برابر C_e مورد ارزیابی قرار گرفته که با توجه به ضریب همبستگی خطی، R^2 ، تطابق رضایت‌بخشی با داده‌های تجربی در دو pH مورد مطالعه دارد.

کششی Si-O-Si مطابقت دارد. سیگنال‌های مربوط به Si-O نزدیک اعداد موج ۷۹۴ و 468 cm^{-1} قابل مشاهده هستند. ارتعاش کششی Si-C حول عدد موج 652 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک‌های موجود در اعداد موج ۲۹۳۰ و 2858 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی C-H در گروه -CH₃ نسبت داده می‌شود. سیگنال‌های ۱۵۷۱ و 1470 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی N-H و C-N به دلیل وجود مواد آلی باقی مانده در خاکستر است. واضح است که بخش اصلی خاکستر سیلیس بی‌شکل بوده و تفاوت معنی داری بین طیف‌های FTIR خاکستر و جاذب‌ها وجود دارد.

سیلیس در این ماده بالا است اما سایر اکسیدها مانند Al_2O_3 به همراه اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی نیز در آن به مقدار قابل اغماضی وجود دارند. طیف FTIR خاکستر پوسته برنج و پودر سیلیس تهیه شده با روش‌های ترسیب متداول و تحت امواج فراصوت در شکل ۷ الف ارائه شده اند. سیگنال ضعیف در عدد موج 3698 cm^{-1} مربوط به نوسانات کششی گروه هیدروکسیل Si-O-H است. پیک پهن در محدوده عدد موج 3250 تا 3450 cm^{-1} به دلیل وجود گروه هیدروکسیل است. نوسان ضعیف ظاهر شده در عدد موج 1627 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات مولکول‌های آب جذب شده بر روی ذرات سیلیس است. پیک موجود در عدد موج 1085 cm^{-1} با ارتعاشات



(c) FESEM, produced conventionally



(d) FESEM, produced by sonication

شکل ۷: ساختار پودرهای سیلیس تهیه شده با روش‌های ترسیب متداول و به کمک امواج فراصوت، (a) طیف FTIR، (b) پراش XRD و (c) و (d) تصاویر FESEM نانوذرات. غلظت سود: ۰/۵ مولار، pH ترسیب: ۹/۰ و زمان پیرسازی: ۱۲ ساعت.

Figure 7: Characteristics of silica powders produced by conventional, and sono-chemical precipitation, a) FTIR spectra, b) XRD patterns, and (c, d) FESEM images of nanoparticles. NaOH concentration: 0.5 mol L^{-1} , precipitation pH: 9.0, and aging time: 12 h.

برای آنها در نظر گرفت. همچنین روش تهیه سیلیس از پوسته برنج بر اندازه ذرات آن موثر است (۶، ۵). مطابق تصاویر FESEM ارائه شده به نظر نمی‌رسد تفاوت عمده‌ای در اندازه ذرات به دلیل استفاده از امواج فراصوت رخ داده باشد. تنها تفاوت ایجاد شده به هم چسبیدن نانوذرات در حین ترسیب تحت امواج فراصوت است که می‌تواند سطح در معرض جذب را تحت تاثیر قرار دهد. همچنین سطح ناهموار نانوذرات سیلیس ناشی از وجود خلل باز در اندازه مزو بوده و باید توسط نتایج تخلخل سنجی به کمک ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن ارزیابی شود.

ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن به همراه توزیع اندازه خلل برای پودرهای سیلیس تهیه شده با روش‌های ترسیب متداول و به کمک امواج فراصوت در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. بر طبق نامگذاری IUPAC، ایزوترم‌های مذکور از نوع IV بوده و حلقه هیستریزس آنها از نوع H3 است که بیانگر وجود منافذ به صورت شکاف هستند. پودر سیلیس تهیه شده به روش متداول، حلقه هیستریزس را در فشارهای نسبی کم بین ۰/۴۵ تا ۰/۹۵ نشان می‌دهد، در حالیکه حلقه هیستریزس مربوط به جذب تهیه شده به کمک امواج فراصوت، در فشارهای نسبی بالا در محدوده ۰/۷ تا ۰/۹۵ مشاهده می‌شود. توزیع اندازه خلل نشان می‌دهد که جذب‌های مورد مطالعه را می‌توان مواد مزومتخلخل در نظر گرفت به نحوی که ترسیب تحت امواج فراصوت سبب افزایش اندازه خلل شده است. داده‌های جدول ۵ بیانگر این واقعیت است که پودر سیلیس بدست آمده به روش ترسیب متداول دارای سطح ویژه بزرگتر از جذبی است که به کمک امواج فراصوت تهیه شده است. اعمال امواج فراصوت در حین ترسیب باعث ایجاد پدیده حفره‌سازی شده و حباب‌هایی را درون سیال ایجاد می‌کند. انرژی اعمال شده منجر به تحرک یون‌های واکنش‌دهنده می‌شود. صرف‌نظر از افزایش سرعت واکنش، اختلاط شدید باعث فروپاشی حباب‌ها شده و خلل با اندازه بزرگ‌تر را به‌وجود می‌آورد. از این رو، امواج فراصوت در کنترل سرعت واکنش و خواص فیزیکی از جمله توزیع اندازه خلل موثر بوده و در مقایسه با اختلاط معمولی تا حد زیادی باعث ایجاد تفاوت در ساختار خلل جذب می‌شود. تشکیل خلل مزو در محدوده باریک در اثر ترسیب با روش متداول توسط ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن ارائه شده در مراجع ۳ تا ۶ تایید شده و با یافته‌های تحقیق حاضر مطابقت دارد. هر چند که جذب کروم توسط محققین مرجع ۷ انجام نشده اما داده‌های تحقیق مذکور به خوبی نشان می‌دهد که ترسیب تحت امواج فراصوت موجب رشد اندازه خلل شده که از این منظر نیز نتیجه مشابهی حاصل می‌شود.

انحلال خاکستر در محلول قلیایی منجر به جداسازی مواد آلی و تشکیل سیلیس با خلوص بالا در اثر ترسیب شده است. حذف سیگنال‌های N-H، C-N و Si-C از طیف جاذب‌ها نشان‌دهنده اثر بخشی ترسیب در تهیه سیلیس با خلوص بالا است. همان‌طوری‌که انتظار می‌رود امواج فراصوت نمی‌تواند ماهیت سیلیس را تغییر دهد بنابراین طیف FTIR جاذب‌های تهیه شده به دو روش مشابه بوده و تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای در آنها ملاحظه نمی‌شود. هنگامی که نانوذرات سیلیس در داخل پساب پراکنده می‌شوند اتم‌های Si موجود بر سطح ذرات سیلیس که دارای بار مثبت هستند به راحتی می‌توانند یون‌های OH را جذب نموده و چگالی بار منفی را افزایش دهند. تعداد این پیوندها به pH محیط پساب بستگی داشته و با افزایش آن ارتقا می‌یابند. از طرف دیگر اتم‌های اکسیژن موجود در سطح ذرات سیلیس نیز از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی یا جذب یون‌های با بار مثبت، بار منفی خود را خنثی می‌کنند. با این وصف امکان جذب کمپلکس‌های با بار مثبت کروم III از دو طریق امکان پذیر شده و این نوع از آلاینده‌ها به کمک نانو ذرات سیلیس حذف می‌شوند.

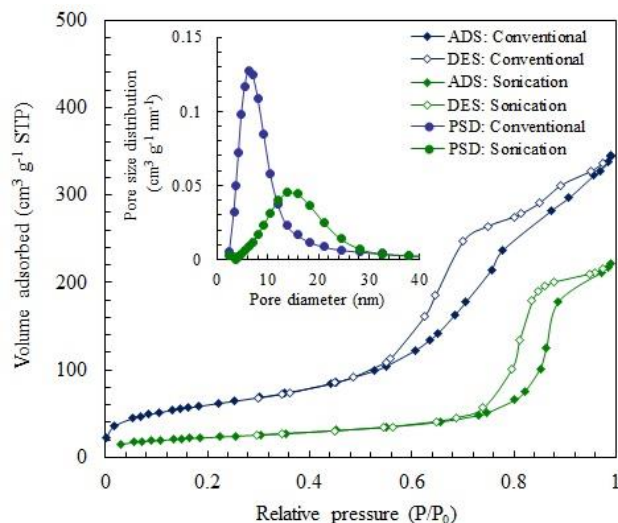
ساختار بی‌شکل و خلوص پودرهای سیلیس تهیه‌شده از طریق ترسیب متداول و به کمک امواج فراصوت توسط پرتو اشعه ایکس ارائه شده در شکل ۷ ب تایید شده‌اند. قله‌ای با مرکزیت 22.7° مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ماهیت بی‌شکل پودر سیلیس تهیه شده با دو روش است. از طرف دیگر هیچ پیک دیگری مربوط به ناخالصی‌ها مشاهده نمی‌شود که این امر نشان دهنده خلوص فازهای بی‌شکل است. مرجع ۱ و مراجع ۳ تا ۷ ساختار بی‌شکل مشابهی برای سیلیس تهیه شده از پوسته برنج ارائه داده‌اند. نشان داده شده است که استخراج سیلیس از پوسته برنج به کمک روش‌های ترسیب متداول و تحت امواج فراصوت منجر به ایجاد ساختار بی‌شکل می‌شود. به عبارت دیگر نتایج حاصل از این تحقیق نیز موید ساختاری است که در مراجع مذکور ذکر شده است.

ریخت‌شناسی ذرات سیلیس تهیه شده با روش‌های مذکور در شکل ۷ پ و ت نشان داده شده‌اند که تشکیل ذرات نانومتری به کمک تصاویر FESEM تایید می‌شوند. اگرچه شکل ذرات شبه‌کروی به نظر می‌رسند، اما واضح است که اندازه آنها به روش ترسیب بستگی ندارد. اندازه متوسط ذرات سیلیس کوچک‌تر از ۵۰ نانومتر بوده و استفاده از امواج فراصوت موجب تغییر قابل‌ملاحظه در اندازه و ریخت ذرات نمی‌شود. به دلیل چسبندگی نانوذرات بی‌شکل، سطوح متخلخل و ناهموار ایجاد شده است. با این حال، تشکیل ساختار متخلخل به وضوح توسط تصاویر FESEM اثبات نمی‌شود. مشاهدات قبلی به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی میان عبوری (TEM) نشان داده است که ذرات سیلیس تهیه شده از پوسته برنج به کمک روش رسوب دهی بی‌شکل بوده و نمی‌توان شکل هندسی خاصی را

قابل ملاحظه‌ای در اندازه نانوذرات سیلیس رخ نمی‌دهد. از طرف دیگر تجمع نانوذرات سیلیس در اثر استفاده از امواج فراصوت اتفاق افتاده به نحوی که می‌تواند اثر منفی بر تعداد نقاط فعال داشته باشد. نتایج آزمایشات نشان داد که ترسیب تحت امواج فراصوت موجب کاهش سطح ویژه شده بدین ترتیب تعداد نقاط فعال محدود می‌گردد. علی‌رغم این تغییرات در تعداد نقاط فعال، جذب ترکیبات کروم III بر روی نانوذرات سیلیس تهیه شده تحت امواج فراصوت بهتر صورت گرفته و بازدهی جذب در چنین شرایطی بیشتر از مقدار آن برای نانوذرات سیلیس بدست آمده به روش ترسیب متداول است. در جذب ترکیبات کروم III بر روی نانوذرات سیلیس، سه عامل موثر است. اول انتقال یون از توده سیال به سطح خارجی نانوذرات سیلیس، دوم نفوذ به داخل محیط مزو متخلخل و سوم جذب الکترواستاتیکی و تثبیت کمپلکس بر روی سطح جذب. در این بین به دلیل وفور یون‌ها، عامل اول چندان موثر نیست. جذب الکترواستاتیکی کمپلکس با بار مثبت نیز به راحتی بر روی سطح دارای بار منفی انجام می‌شود. نفوذ از سطح خارجی به داخل نانوذرات سیلیس متخلخل کنترل کننده فرآیند جذب بوده و تحت تاثیر اندازه خلل است. از آنجایی که در pH ۶/۰، $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ و $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ کمپلکس‌های غالب می‌باشند و اندازه به مراتب بزرگ‌تری از Cr^{3+} (۰/۶۱۵ Å) دارند بنابراین به رغم کاهش سطح ویژه، نفوذ ترکیبات مذکور به داخل خلل با اندازه بزرگ‌تر (nm) ۱۶/۵ به آسانی انجام شده و بازدهی جذب افزایش می‌یابد. بنابراین ساختار خلل و بازدهی جذب نانوذرات سیلیس تحت تاثیر زمان پیرسازی بوده و جذب تهیه شده به روش ترسیب متداول دارای پایداری لازم نبوده و با گذشت زمان بازدهی جذب خود را از دست می‌دهد در حالیکه سیلیس بدست آمده تحت امواج فراصوت دارای ساختار پایداری بوده و بیشترین بازدهی زمانی بدست می‌آید که پیرسازی به مدت ۱۲ ساعت انجام شود. این نکته نیز از دیدگاه مهندسی حائز اهمیت بوده و باید در تولید نانوذرات سیلیس مزو متخلخل برای تصفیه پساب واحد تولید چرم مورد توجه قرار گیرد.

۳-۶- مقایسه مشخصات فیزیکی و ظرفیت جذب جاذب تهیه شده با داده‌های تحقیقات گذشته

برای مقایسه نتایج حاصل از تحقیق حاضر با داده‌های تحقیقات گذشته ابتدا لازم است مشخصات فیزیکی از جمله سطح ویژه، حجم خلل و اندازه متوسط آنها مد نظر قرار گیرد. در جدول ۶ مشخصات فیزیکی جاذب تهیه شده به کمک ترسیب تحت امواج فراصوت با مشخصات ذرات سیلیس بدست آمده از پوسته برنج به کمک فرآیندهای دیگر مقایسه شده است. دیده می‌شود که استخراج سیلیس با حرارت‌دهی پوسته برنج منجر به نیل به ذراتی با سطح ویژه پایین و اندازه خلل بزرگ می‌شود (۶). تهیه پودر سیلیس به



شکل ۸: ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن برای پودرهای سیلیس تهیه شده به روش‌های ترسیب متداول و به کمک امواج فراصوت. غلظت سود: ۰/۵ مولار، pH ترسیب: ۹/۰ و زمان پیرسازی: ۱۲ ساعت.

Figure 8: N_2 adsorption-desorption isotherms of silica powders produced by conventional, and sono-chemical precipitation. NaOH concentration: 0.5 mol L^{-1} , precipitation pH: 9.0, and aging time: 12 h.

جدول ۵: مشخصات فیزیکی پودرهای سیلیس تهیه شده با روش‌های ترسیب متداول و به کمک امواج فراصوت، غلظت سود: ۰/۵ مولار، pH ترسیب: ۹/۰ و زمان پیرسازی: ۱۲ ساعت.

Table 5: Textural characteristics of silica powders produced by conventional, and sono-chemical precipitation, NaOH concentration: 0.5 mol L^{-1} , precipitation pH: 9.0, and aging time: 12 h.

Fabrication method	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Mean pore size (nm)
Conventional	215.4	0.5449	9.9
Sonication	82.9	0.3411	16.5

۳-۵- سازوکار جذب و عوامل موثر بر آن

جذب یون‌های مثبت توسط نانو ذرات سیلیس توسط نیروهای الکترواستاتیک کنترل می‌شود (۹). از آنجایی که سطح ذرات سیلیس به دلیل وجود نواقص شبکه‌ای دارای بار منفی است لذا می‌توان انتظار داشت که ترکیبات مختلف کروم III از جمله Cr^{3+} ، $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ و $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ بتوانند به راحتی بر روی سطح نانو ذرات سیلیس جذب شوند (۱۶). بدیهی است تعداد نواقص شبکه‌ای بر مقدار بار الکتریکی موثر بوده بدین ترتیب تعداد گروه‌های Si-O-H تحت تاثیر تعداد نواقص شبکه‌ای قرار می‌گیرد. کاهش اندازه ذرات سیلیس و افزایش تعداد خلل نانومتری، موجب توسعه سطح ویژه شده و تعداد نقاط فعال جذب یعنی گروه‌های عاملی Si-O-H را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که تغییر

تحت تاثیر اندازه خلل بوده در حالی که روش‌های احتراقی و ترسیب متداول تحت شرایط گزارش شده نمی‌تواند موجب ایجاد خلل بزرگ شود. از آنجایی که جذب کروم توسط ذرات سیلیس تهیه شده به روش‌های مندرج در جدول ۶ آزمایش نگردیده لذا تحقیق در این قسمت می‌تواند همچنان ادامه یابد اما پیش‌بینی می‌شود در محدوده pH ۶/۰ پودرهای مذکور عملکرد مناسبی در حذف کروم نداشته باشند.

برای درک بهتر عملکرد پودر سیلیس تهیه شده به کمک ترسیب تحت امواج فراصوت، ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای نانوذرات مذکور با ظرفیت جاذب‌های دیگر در جذب کروم III از پساب صنعت چرم در جدول ۷ مقایسه شده‌اند. در بین مواد مورد بحث، کربن فعال ظرفیت جذب کمتری نسبت به سایر جاذب‌ها دارد (۱۶). نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با اسید پلی آکریلیک و سیلیس عامل‌دار شده با اسید سولفونیک دارای ظرفیت جذب متوسطی بوده و برای تصفیه پساب صنعت چرم مناسب به نظر نمی‌رسند (۳۹، ۲۱). هر چند استفاده از زیست توده برای جذب کروم نیز استفاده شده اما ظرفیت جذب این جاذب نیز قابل توجه نمی‌باشد (۴۰). سیلیس تهیه شده طبق روش گزارش شده در این تحقیق دارای ظرفیت بالایی برای جذب کروم III بوده به نحوی که عملکرد آن با ظرفیت جذب رس قابل مقایسه است (۴۱).

کمک روش احتراقی می‌تواند سطح ویژه را به میزان قابل توجهی ارتقا داده و خلل با اندازه کوچک‌تر ایجاد کند (۳۴). باید توجه شود که عملیات حرارتی موجب کاهش سطح ویژه و رشد اندازه خلل ذرات سیلیس حاصل از روش ترسیب می‌شود (۳۵). ترسیب یکی از مطمئن‌ترین روش‌ها برای ایجاد خلل مزو با قطر متوسط کمتر از ۱۰ nm بوده که در اثر این فرآیند سطح ویژه می‌تواند به میزان قابل توجهی ارتقا یابد (۳۸-۳۵). هر چند ذرات سیلیس تهیه شده به روش سل-ژل اندازه خلل بزرگ‌تر از ۱۰ nm دارند، سطح ویژه پودر حاصل نیز قابل توجه است (۳۹). در صورتیکه خاکستر پوسته برنج تحت امواج فراصوت با اسید هیدروکلریک واکنش داده شود سطح ویژه در اثر ایجاد خلل با اندازه حدود ۴ nm به میزان قابل ملاحظه‌ای توسعه می‌یابد (۸). در هر حال ترسیب تحت امواج فراصوت باعث ایجاد خلل با اندازه بزرگ‌تر شده که نتیجه آن کاهش سطح ویژه و حجم خلل است (۹).

طبق داده‌های جدول ۶ افزایش اندازه خلل سیلیس در اثر ترسیب تحت امواج فراصوت با یافته‌های قبلی مطابقت داشته و نتیجه آن کاهش سطح ویژه و حجم خلل است. توجه به این نکته ضروری است که مشخصات فیزیکی و شیمیایی پوسته برنج استفاده شده برای تهیه پودر سیلیس متفاوت بوده لذا اختلاف در نتایج حتی با بکارگیری روش و شرایط یکسان متفاوت خواهد بود. با توجه به یافته‌های این تحقیق، جذب یون کروم III بر روی سطح سیلیس

جدول ۶: مشخصات فیزیکی جاذب تهیه شده به کمک ترسیب تحت امواج فراصوت با پودر سیلیس بدست آمده با روش‌های دیگر.

Table 6: Textural properties of silica powder produced by sono-chemical precipitation and those obtained via the other methods.

Fabrication method	Agent	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean pore size (nm)	Reference
Thermal treatment	-	7.6	0.0708	37.5	(6)
Combustion reaction	-	235.0	0.3180	5.4	(34)
Precipitation and thermal treatment	2-propanol HCl	15.0	-	27.0	(35)
Precipitation and thermal treatment	Ethanol H ₃ PO ₄	364.4	0.7200	7.9	(36)
Precipitation	NaOH H ₂ SO ₄	404.3	0.5710	5.0	(37)
Precipitation	H ₂ SO ₄	293.9	0.3600	2.4	(38)
Sol-gel	Oxalic acid	322.5	-	10.9	(39)
Sonication and thermal treatment	HCl	271.2	0.3060	4.1	(8)
Sonication	-	91.1	0.2160	11.2	(9)
Sonication	H ₂ SO ₄	82.9	0.3411	16.5	This work

جدول ۷: ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای پودر سیلیس بدست آمده به کمک ترسیب تحت امواج فراصوت و جاذب‌های دیگر برای جذب ترکیبات کروم III از پساب صنعت چرم.

Table 7: Monolayer adsorption capacity of silica powder produced by sono-chemical precipitation and other adsorbents for adsorption of chromium species from tannery wastewater.

Adsorbent	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Reference
Granular activated carbon	28.4	(16)
Fe ₃ O ₄ grafted with polyacrylic acid	80.6	(24)
Streptomyces sp. waste biomass	119.0	(40)
Clay	294.1	(41)
Silica functionalized with sulphonic acid	72.8	(21)
Silica	185.2	This work

pH پساب به بالای ۷/۰ ارتقا یابد. سیلیس تهیه شده به روش ترسیب در حضور امواج فراصوت عملکرد فوق‌العاده‌ای در تصفیه پساب غلیظ و آلوده به کروم III خروجی از صنعت تولید چرم نشان می‌دهد. به نحوی که می‌تواند ۹۹/۴ درصد از آلاینده را در pH ۹/۰ از پساب جذب کند. با استفاده از ایزوترم لانگمویر بیشینه ظرفیت جذب کروم III در چنین شرایطی حدود ۳۵۷ میلی گرم بر گرم تعیین شد.

تقدیر و تشکر

مقاله حاضر مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد است. نویسندگان از حمایت دانشگاه صنعتی سهند تبریز برای انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند که هیچ تعارض منافی ندارند.

۴- نتیجه‌گیری

پودر سیلیس مزومتخلخل تهیه شده از خاکستر پوسته برنج به عنوان جاذب برای تصفیه پساب آلوده به کروم III صنعت چرم در محیط‌های اسیدی و قلیایی استفاده شد. نتایج تجربی نشان داد که سیلیس بی‌شکل می‌تواند به طور موثری ترکیبات کروم را جذب کند به شرطی که در هنگام تهیه جاذب متغیرهای فرآیندی مانند غلظت سود، pH ترسیب و زمان پیرسازی به دقت کنترل شوند. هر چند برای تهیه پودر سیلیس به روش ترسیب متداول و به کمک امواج فراصوت باید از محلول رقیق سود با غلظت ۰/۵ مولار استفاده شود و pH سیستم ترسیب در حدود ۹/۰ کنترل گردد اما زمان پیرسازی نقش عمده‌ای در افزایش بازدهی جاذب دارد. برای نیل به بازدهی بالای ۷۵ درصد در محیط اسیدی (pH: ۶/۰) ضروری است تا رسوب حاصل از ترسیب به کمک امواج فراصوت به مدت ۱۲ ساعت پیرسازی شود. بازدهی بالای ۹۶ درصد زمانی بدست خواهد آمد که

۵- مراجع

- Navai diva T. Various adsorbents for removal of rhodamine b dye: A review. J Stud Color World. 2023;12(4):387-404. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1401.12.4.6.7> [In Persian].
- Tabaraki R, Sadeghinejad N, Poorajam H. Study of Dyes Removal from Binary System by Hazelnut Husk as Agricultural Waste by Response Surface Methodology. J Color Sci Technol. 2020;14:13-23. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1399.14.1.2.0> [In Persian].
- Mor S, Manchanda CK, Kansal SK, Ravindra K. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. J Clean Prod. 2017;143:1284-90. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.142>
- Le VH, Thuc CNT, Thuc HH. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. Nanoscale Res Lett. 2013;8:58. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-58>
- Azat S, Korobeinyk AV, Moustakas K, Inglezakis VJ. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. J Clean Prod. 2019;217:352-9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.142>
- Sankar S, Sharma SK, Kaur N, Lee B, Kim DY, Lee S, et al. Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by chemical method. Ceram Int. 2016;42:4875-85. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.172>
- Song S, Cho HB, Kim HT. Surfactant-free synthesis of high surface area silica nanoparticles derived from rice husks by employing the Taguchi approach. J Ind Eng

- Chem. 2018;61:281-7.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.025>.
8. Sankar S, Kaur N, Lee S, Kim DY. Rapid sonochemical synthesis of spherical silica nanoparticles derived from brown rice husk. *Ceram Int*. 2018;44:8720-4. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.090>.
 9. Peres EC, Favarin N, Slaviero J, Almeida ARF, Enders MP, Muller EI, et al. Bio-nanosilica obtained from rice husk using ultrasound and its potential for dye removal. *Mater Lett*. 2018;231:72-5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.018>.
 10. Dana E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous Mesoporous Mater*. 2017;247:145-57. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.050>.
 11. Karimi-Maleh H, Orooji Y, Ayati A, Qanbari S, Tanhaei B, Karimi F, et al. Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *J Mol Liq*. 2021;329:115062.. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115062>.
 12. Jacob JJ, Varalakshmi R, Gargi S, Jayasri MA, Suthindhiran K. Removal of Cr (III) and Ni (II) from tannery effluent using calcium carbonate coated bacterial magnetosomes. *NPJ Clean Water*. 2018;1:1-9. <https://doi.org/10.1038/s41545-018-0001-2>.
 13. Oumani A, Mandi L, Berrekhis F, Ouazzani N. Removal of Cr³⁺ from tanning effluents by adsorption onto phosphate mine waste: Key parameters and mechanisms. *J Hazard Mater*. 2019;378:120718. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.111>.
 14. Qi X, Wang H, Zhang L, Xu B, Shi Q, Li F. Removal of Cr (III) from aqueous solution by using bauxite residue (red mud): Identification of active components and column tests. *Chemosphere*. 2020;245:125560. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125560>.
 15. Sari A, Tuzen M, Soyulak M. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *J Hazard Mater*. 2007;144:41-46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.080>.
 16. Fahim NF, Barsoum BN, Eid AE, Khalil MS. Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *J Hazard Mater B136*. 2006;303-309. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.014>.
 17. Saravanan A, Kumar PS, Govarthanan M, George CS, Vaishnavi S, Mouliswaran B, et al. Adsorption characteristics of magnetic nanoparticles coated mixed fungal biomass for toxic Cr(VI) ions in aquatic environment. *Chemosphere*. 2021;267:129226. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129226>.
 18. Zhao J, Boada R, Cibin G, Palet C. Enhancement of selective adsorption of Cr species via modification of pine biomass. *Sci Total Environ*. 2021;756:143816. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143816>.
 19. Qiu Y, Zhang Q, Gao B, Li M, Fan Z, Sang W, et al. Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation. *Environ Pollut*. 2020;265(Part B):115018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115018>.
 20. Diab MA, Attia NF, Attia AS, El-Shahat MF. Green synthesis of cost-effective and efficient nanoadsorbents based on zero and two dimensional nanomaterials for Zn²⁺ and Cr³⁺ removal from aqueous solutions. *Synth Met*. 2020;265:116411. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116411>.
 21. Gomez-Gonzalez SE, Carbajal-Arizaga GG, Manriquez-Gonzalez R, Cruz-Hernandez WD, Gomez-Salazar S. Trivalent chromium removal from aqueous solutions by a sol-gel synthesized silica adsorbent functionalized with sulphonic acid groups. *Mater Res Bull*. 2014;59:394-404. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.035>.
 22. Ayele L, Pérez E, Mayoral Á, Chebude Y, Díaz I. Synthesis of zeolite A using raw kaolin from Ethiopia and its application in removal of Cr(III) from tannery wastewater. *J Chem Technol Biotechnol*. 2018;93(1):146-154. <https://doi.org/10.1002/jctb.5334>.
 23. Alanne AL, Tuikka M, Tonsuaadu K, Ylisirnio M, Hamalainen L, Turhanen P, et al. A novel bisphosphonate-based solid phase method for effective removal of chromium(III) from aqueous solutions and tannery effluents. *RSC Adv*. 2013;3:14132-14138. <https://doi.org/10.1039/C3RA41501E>.
 24. Guan X, Chang J, Chen Y, Fan H. A magnetically-separable Fe₃O₄ nanoparticle surface grafted with polyacrylic acid for chromium(III) removal from tannery effluents. *RSC Adv*. 2015;5:50126-50136. <https://doi.org/10.1039/C5RA06659J>.
 25. Khalil U, Shakoor MB, Ali S, Ahmad SR, Rizwan M, Alsahli AA, et al. Selective removal of hexavalent chromium from wastewater by rice husk: kinetic, isotherm and spectroscopic investigation. *Water*. 2021;13:263. <https://doi.org/10.3390/w13030263>.
 26. Rajendran A, Mansiya C. Extraction of chromium from tannery effluents using waste egg shell material as an adsorbent. *Br J Environ Clim Change*. 2011;1(2):44-52.
 27. Reyes-Serrano A, López-Alejo JE, Hernández-Cortázar MA, Elizalde I. Removing contaminants from tannery wastewater by chemical precipitation using CaO and Ca(OH)₂. *Chin J Chem Eng*. 2020;28:1107-1111. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.023>.
 28. Namasivayam C, Holl WH. Chromium(III) removal in tannery waste waters using Chinese Reed (*Miscanthus Sinensis*), a fast growing plant. *Holz Roh Werkst*. 2004;62:74-80. <https://doi.org/10.1007/s00107-003-0431-4>.
 29. Gervas C, Mubofu EB, Mdoe JEG, Revaprasadu N. Functionalized mesoporous organo-silica nanosorbents for removal of chromium (III) ions from tanneries wastewater. *J Porous Mater*. 2016;23:83-93. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0058-y>.
 30. Ahmed E, Abdull HM, Mohamed AH, El-Bassuony AD. Remediation and recycling of chromium from tannery wastewater using combined chemical-biological treatment system. *Process Saf Environ Prot*. 2016;104:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.08.004>.
 31. Bonola B, Sosa-Rodríguez F, Lara RH, García-Solares SM, Mena V, Lartundo-Rojas L, et al. Sustainable and fast elimination of high Cr(III) concentrations from real tannery wastewater using an electrochemical-chemical process forming Cr₂FeO₄. *Sep Purif Technol*. 2022;294:121211. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.12.1211>.
 32. Zakmout A, Sadi F, Velizarov S, Crespo JG, Portuga CAM. Recovery of cr(iii) from tannery effluents by diafiltration using chitosan modified membranes. *Water*. 2021;13:2598. <https://doi.org/10.3390/w13182598>.
 33. Nur E Alam M, Mía MAS, Ahmad F, Rahman MM. An overview of chromium removal techniques from tannery

- effluent. *Appl Water Sci.* 2020;10:205. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01286-0>
34. Liou TH. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Mater Sci Eng A.* 2004;364:313. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.045>
35. Noushadn M, Rahman IA, Zulkifli NSC, Husein A, Mohamad D. Low surface area nanosilica from an agricultural biomass for fabrication of dental nanocomposites. *Ceram Int.* 2014;40:4163. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.073>
36. Zulkifli NSC, Rahmann IA, Mohamad D, Husein A. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. *Ceram Int.* 2013;39:4559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.052>.
37. Bhattacharya M, Mandal MK. Synthesis of rice straw extracted nano-silica-composite membrane for CO₂ separation. *J Clean Prod.* 2018;186:241. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.099>
38. Costa JAS, Paranhos CM. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *J Clean Prod.* 2018;192:688. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.028>
39. Temel TM, Ikizler BK, Terzioğlu P, Yücel S, Elalmış YB. The effect of process variables on the properties of nanoporous silica aerogels: an approach to prepare silica aerogels from biosilica. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2017;84:51. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4469-x>
40. Sharma I, Goyal D. Chromium (III) removal from tannery effluent by *Streptomyces* sp. (MB2) waste biomass of fermentation process. *Int J Integr Biol.* 2009;6(3):148.
41. Notghi Oskui F, Aghdasinia H, Golghasemi Sorkhabi M. Adsorption of Cr (III) using an Iranian natural nanoclay: applicable to tannery wastewater: equilibrium, kinetic, and thermodynamic. *Environ Earth Sci.* 2019;78:106. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8104-8>.

How to cite this article:

Hosseine Amirhandeh Z, Salem A, Salem Sh. Adsorption of Chromium III Species from Colorant Tannery Wastewater by Silica Nano-Particles *J Stud color world.* 2023;13(3): 237-252. <https://dori.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.3.1.7> [In Persian].