

بهینه‌سازی فرایند حذف آلودگی سرب از سطوح کرومی به روش متوالی با محلول پاک‌کننده EDTA/H₂O₂

مرتضی خسروی^۱، خدایار قلیوند^۲ و سید قربان حسینی^{۳*}

۱- استاد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استاد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- استادیار شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۱، بازنگری: شهریور ۱۳۹۱، پذیرش: شهریور ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش یک محلول شیمیایی جدید به عنوان محلول پاک‌کننده سطح، جهت حذف آلودگی سرب فلزی از سطوح کرومی ابداع و معرفی شد. محلول پاک‌کننده شامل آب‌اکسیژنه به عنوان عامل اکسیدکننده و EDTA به عنوان عامل کیلیت‌کننده است. اثر برخی عوامل‌های تجربی مانند غلظت عامل اکسیدکننده، عامل کیلیت‌کننده، دما و دور هم‌زدن محلول پاک‌کننده بر کارایی فرایند حذف سرب با روش بهینه‌سازی متوالی مورد ارزیابی قرار گرفته است. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد با به کارگیری این فرایند می‌توان لایه آلوده‌کننده سرب را بدون هیچ‌گونه آسیب به سطح فلز پایه کروم به طور کامل حذف کرد. در نهایت شرایط بهینه جهت حذف کامل و سریع آلودگی سرب از سطوح کرومی پیشنهاد شده است. نتیجه‌های تجربی نشان دادند که در شرایط بهینه برای حذف کامل ۳ گرم از لایه سرب فقط به ۱۲ دقیقه زمان نیاز است. نتیجه‌های این پژوهش نشان‌دهنده کارایی بالاتر این روش در مقایسه با روش‌های قبلی پاک‌سازی است که منجر به افزایش کارایی، کاهش هزینه و افزایش بازده فرایند پیشنهادی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پاک‌سازی سطوح فلزی، آلودگی سرب، محلول پاک‌کننده، عامل کیلیت‌کننده، EDTA، روش متوالی

مقدمه

می‌مانند. بنابراین، به کارگیری این فلزها در تجهیزات و دستگاه‌های مربوط منجر به کاهش قابل‌توجه هزینه‌های تعویض و نگهداری می‌شود [۱ تا ۳].

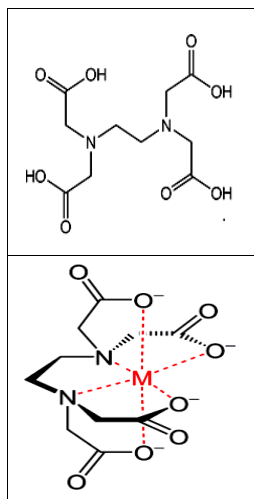
به دلیل کاربردهای متفاوت سطوح کرومی در صنایع و فناوری‌های جدید مانند صنایع الکترونیک و نیم رساناها، حذف فلزهای سنگین مانند سرب و مس که طی فرایندهای دما و فشار بالا بر روی این‌گونه سطوح به صورت ناخالصی رسوب کرده و موجب کاهش کارایی و عملکرد می‌شود، لازم است. در ضمن لازم است پاک

پوشش کرومی در سطوح فلزهای متفاوت مانند آهن، کبالت و آلیاژهای بر پایه نیکل برای تزئین، افزایش مقاومت و کاهش ضریب اصطکاک به کار برده می‌شود. به‌طور معمول این فلز در اتمسفر معمولی به سهولت اکسید شده و یک لایه نازک چسبیده و شفاف Cr₂O₃ تشکیل می‌شود و به همین دلیل است که فلزهایی مانند آلومینیم، کروم، روی، نیکل و نیز سایر فلزهای متداول در محیط خانگی و دور از اتمسفر آلوده به صورت براق و درخشان باقی

مناسب، یکی از فن‌های جذاب برای پاک‌سازی سطوح فلزی از آلودگی‌های ناخواسته است. به‌کارگیری این عامل‌های کیلیت‌کننده به طور قابل توجه‌ای باعث افزایش کارایی، کاهش مصرف محلول‌های شیمیایی و در نهایت بهبود روش از لحاظ مشکلات زیست محیطی می‌شود [۱۵ تا ۱۷].

به‌طور معمول در صنایع متفاوت گستره وسیعی از عامل‌های کیلیت‌کننده آلی مانند EDTA، NTA و غیره به عنوان عامل کمپلکس‌کننده فلزهای سنگین به کار برده می‌شوند. انتخاب عامل کیلیت‌کننده مناسب مرحله‌ای کلیدی در کمپلکس کردن فلزهای سنگین است. مهم‌ترین این پارامترها شامل ثابت پایداری، سرعت تشکیل و حلالیت مناسب عامل کیلیت‌کننده و کمپلکس مربوط هستند [۱۸ تا ۱۹].

همان‌گونه که در طرح شماتیک ۱ ارایه شده است اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید؛ EDTA، از جمله این عامل‌های کیلیت‌کننده با ویژگی‌های منحصر به فرد است که به راحتی در دسترس بوده و از لحاظ زیست محیطی مشکل خاصی ایجاد نمی‌نماید. این ترکیب دارای دو اتم نیتروژن در موقعیت مرکزی و چهار گروه اسیدی با خاصیت دهندگی در موقعیت محوری بوده و دارای قابلیت تشکیل کمپلکس ۱:۱ با فلزها است [۱۹].



شکل ۱ طرح شماتیک ساختار اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) و کمپلکس فلزی مربوط (M:EDTA)

کردن سطوح کرومی از آلودگی‌های متفاوت از جمله فلزهای سنگین مانند سرب به روش مناسب و بدون وارد کردن هیچ‌گونه سدمه‌ای بر فلز پایه، انجام شود [۴ تا ۶].

روش‌های پاک‌سازی آلودگی فلزهای سنگین از سطوح فلزی به دو گروه کلی مکانیکی و شیمیایی تقسیم بندی می‌شوند (البته روش سومی که به‌طور معمول به صورت تلفیقی از دو روش مکانیکی و شیمیایی است نیز وجود دارد). روش‌های مکانیکی شامل روش‌های صیقل دادن، فراصوت و پرتو لیزر هستند که از طریق فرایندهای مکانیکی، آلودگی‌ها از سطوح مورد نظر پاک‌سازی می‌شود. گروه دوم شامل روش‌های شیمیایی هستند که با واکنشگرهای شیمیایی ویژه، آلودگی‌ها از سطوح فلزی مورد نظر پاک‌سازی می‌شود [۷ تا ۱۰]. مهم‌ترین عیب‌های روش‌های مکانیکی متداول عبارت‌اند از غیر قابل کنترل بودن، تخریب سطح فلز پایه به دلیل انرژی بالای روش‌های مورد استفاده و عدم امکان تعیین دقیق نقطه پایانی فرایند تمیزکاری سطح به دلیل کنترل چشمی فرایند و مهم‌ترین عیب‌های روش‌های شیمیایی متداول عبارت‌اند از خطرناک بودن محلول‌های به کار رفته، آلودگی‌های محلول‌های بازبایی و مشکلات مربوط به فرایندهای پاک‌سازی هستند [۱۱ و ۱۲].

پژوهش‌های اخیر ما نشان داد که محلول شیمیایی حاوی هیدروژن پراکسید (H_2O_2) به عنوان عامل اکسیدکننده و استیک اسید (CH_3COOH) به عنوان عامل لیگاندکننده یون سرب دارای کارایی بالایی جهت حذف آلودگی سرب فلزی به عنوان یک فلز چسبیده از سطوح کرومی است [۱۳]. هم‌چنین برای ارزیابی و بهینه‌سازی عامل‌های اصلی مؤثر بر کیفیت پاک‌سازی سرب (مانند دمای محلول پاک‌کننده، نوع و غلظت عامل شیمیایی اکسیدکننده، نوع و غلظت عامل لیگاندکننده) از روش‌های بهینه‌سازی متوالی و هم‌زمان طراحی آرایه‌های متعامد (OAD) استفاده و شرایط بهینه معرفی شد [۱۴].

نتیجه‌های بررسی‌های اخیر نشان می‌دهد به‌کارگیری هم‌زمان قدرت کیلیت‌کنندگی لیگاندهای چنددندانه با عامل‌های اکسیدکننده

1. Orthogonal Array Design

آمده با آب مقطر به حجم موردنظر رسانده شد. برای حل کردن میله سرب با وزن ۳ گرم، میله را درون محلول پاک‌کننده که با یک همزن مغناطیسی (۵۰ rpm) در حال هم خوردن بود، قرار داده شد. پس از حل شدن کامل میله سرب که با قطع شدن گاز آزاد شده همراه است، زمان نهایی ثبت شد [۱۳ و ۱۴].

بررسی عامل‌های مؤثر

برای بررسی اثر عامل‌های متفاوت مانند غلظت عامل‌های کیلیت‌کننده EDTA، عامل اکسیدکننده آب‌اکسیژنه و دمای محلول برای حل کامل میله سرب ۳ گرمی از روش بهینه‌سازی متوالی استفاده شد. بنابراین، هر عامل به طور جداگانه مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور آزمایش‌ها براساس جدول‌های ۱ تا ۳ طراحی و اجرا شد. همچنین جهت بررسی دقیق‌تر اثر هر عامل بر بازده و زمان انحلال میله سرب و به منظور مشاهده این اثرها در شکل‌های ۲ تا ۴ این نتیجه‌ها به صورت نمودار نیز نشان داده شده است.

حذف سرب از نمونه واقعی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در نمونه واقعی، از یک صفحه از جنس آهن که سطح آن به‌طور مناسب با کروم پوشش‌دهی شده بود، استفاده شد. سپس به کمک آبکاری یک لایه سرب (حدود ۳ گرم) به عنوان عامل آلوده‌کننده بر روی سطح کرومی نشانده و با محلول پاک‌کننده و در شرایط بهینه مورد ارزیابی کارایی روش پاک‌سازی قرار داده شد [۱۳].

نتیجه‌ها و بحث

آب اکسیژنه ترکیب متداولی است که به‌طور معمول به عنوان عامل اکسیدکننده در محلول‌های متفاوت به کار برده می‌شود [۲۰ و ۲۱]. افزون‌بر این، وارد کردن لیگاندهای چند دندانه مناسب مانند EDTA به‌جای یون استات به محلول‌های حاوی یون فلزی باعث تشکیل کمپلکس‌های پایدار و افزایش سرعت حذف فلز از سطوح فلزهای پایه و عدم امکان جذب مجدد فلز آلوده‌کننده به

در این پژوهش، به منظور بهبود فرایند پاک‌سازی، لازم است تا فرایند را با سایر عامل‌های کیلیت‌کننده و روش بهینه‌سازی متوالی مورد ارزیابی قرار دهیم. بدین منظور EDTA که به عنوان یک عامل کیلیت‌کننده معروف و مناسب شناخته شده است برای نخستین بار به‌عنوان عامل کیلیت‌کننده یون سرب از طریق فرایند الکتروشیمیایی سریع، آسان و قابل کنترل مورد ارزیابی قرار داده شد و روش بهینه‌سازی متوالی جهت بهینه‌سازی پارامترهای اصلی مؤثر بر فرایند مورد استفاده قرار گرفت.

بنابراین، یک روش طراحی آزمایش برای بررسی اثر عامل‌های مؤثر (غلظت EDTA و H_2O_2 ، سرعت هم‌زدن و دمای محلول پاک‌کننده) بر حذف آلودگی سرب از سطح کروم اجرا و نمونه‌های پاک‌سازی شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و روش‌های EDAX، UV-Vis و ICP مورد ارزیابی قرار گرفت. در نهایت بر اساس نتیجه‌های آزمایش‌های پی‌درپی شرایط بهینه جهت پاک‌سازی سرب پیشنهاد شد و کارایی این روش با روش‌های قبلی مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

- آب اکسیژنه ۳۵(V/V)؛ EDTA با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک
- میله سرب با استاندارد ASTM B 32 با خلوص ۹۹٪ از شرکت مس و روی زنجان
- فلز آهن با سطح کرومی
- دستگاه ICP مدل VISTA-PRO ساخت کشور استرالیا، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 ساخت کشور سوئد با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰۰ و طیف نورسنج UV-Vis مدل Unico 4802 ساخت کشور امریکا.

روش کار

برای تهیه محلول پاک‌کننده غلظت مشخصی از عامل کیلیت‌کننده EDTA و عامل اکسیدکننده آب‌اکسیژنه به یک بالون حجم سنجی ml ۱۰۰۰ افزوده شده و سپس محلول به‌دست

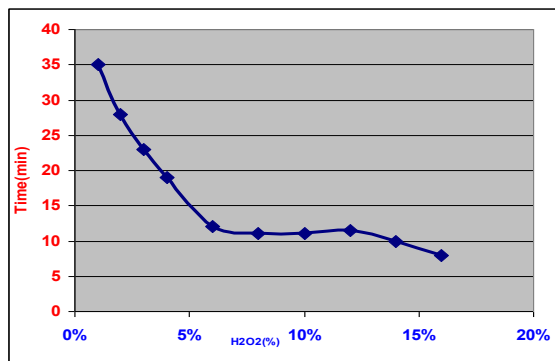
اثر بهینه‌سازی غلظت هیدروژن پراکسید

در نخستین مرحله از بهینه‌سازی، عامل‌های مؤثر بر اکسایش میله سرب، اثر غلظت هیدروژن پراکسید مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه‌ها در جدول ۱ و شکل ۲ ارایه شده است. با توجه به شکل و جدول مشخص است که با افزایش درصد هیدروژن پراکسید از ۱٪ به ۱۶٪، زمان حذف سرب به‌طور چشم‌گیری کاهش یافته و از ۳۵ دقیقه به ۸ دقیقه می‌رسد که نشان‌دهنده اثر قابل توجه غلظت عامل اکسیدکننده است. طبق شکل ۲ در اثر افزایش غلظت بالای ۶٪، این تأثیر کاهش یافته و شیب منحنی به تقریب ثابت می‌ماند، بنابراین غلظت ۶٪ به عنوان درصد بهینه هیدروژن پراکسید انتخاب شد.

جدول ۱ اثر غلظت هیدروژن پراکسید بر زمان حل شدن میله سرب

شماره آزمایش	H ₂ O ₂ (%V/V)	* زمان (min)
۱	۱	۳۵
۲	۲	۲۸
۳	۳	۲۳
۴	۴	۱۹
۵	۶	۱۲
۶	۸	۱۱
۷	۱۰	۱۱٫۱
۸	۱۲	۱۱٫۵
۹	۱۴	۱۰
۱۰	۱۶	۸

* زمان مورد نیاز جهت انحلال ۳ گرم میله سربی. غلظت EDTA ۲۵ mM و دمای محلول ۳۰ °C.

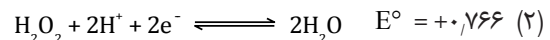


شکل ۲ اثر غلظت هیدروژن پراکسید بر زمان حل کردن ۳ گرم میله سرب. غلظت EDTA ۲۵ mM و دمای محلول ۳۰ °C

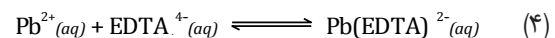
سطح فلز اولیه می‌شود [۱۷ و ۱۸]. همان‌گونه که در مراجع آمده است، در محلول شوینده، سرب طی واکنش زیر در آند قابل حل شدن است:



هم‌چنین در کاتد واکنش زیر قابل انجام است:



عامل کیلیت‌کننده EDTA دارای چهار هیدروژن اسیدی بوده و پس از تفکیک با یون‌های سرب موجود در محلول تشکیل کمپلکس Pb:EDTA می‌دهد که واکنش کلی اکسایشی/کاهشی در محلول شوینده به صورت زیر خواهد بود:



مشاهده می‌شود که می‌توان طی واکنش ۴ یون سرب را به صورت کمپلکس تبدیل و مانع از پراکندگی آن در محلول و جذب مجدد به سطح کرومی شد [۱۹].

بررسی داده‌های بهینه‌سازی

بهینه‌سازی مرحله‌ای اساسی در گسترش روش‌های پاک‌سازی است. دو روش کلی بهینه‌سازی شامل روش‌های هم‌زمان^۱ و روش‌های متوالی^۲ هستند [۲۲ و ۲۳]. در روش متوالی (برای مثال روش غیر مرکب) پاسخ هر سطح تا دستیابی به مقدار بهینه دنبال می‌شود. به‌طور کلی مشخصه اصلی این روش، انجام تعداد آزمایش‌های زیاد و احتمال برهم‌کنش بین عامل‌ها و غیر مستقل بودن آن‌هاست. ولی بهینه‌سازی هم‌زمان (برای مثال روش مرکب^۳ و طراحی فاکتوریل^۴) دارای مشکلات اشاره شده فوق نیست. از طرف دیگر برخلاف روش‌های هم‌زمان، روش‌های متوالی نیاز به هیچ‌گونه، نرم‌افزاری جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها نداشته و کار کردن با آن‌ها ساده است. به‌رحال با توجه به سطح مسأله و دقت و صحت مورد نیاز، هر کدام از این روش‌ها دارای کارایی مناسبی هستند. در این پژوهش جهت ارزیابی و بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر فرایند پاک‌سازی از روش متوالی استفاده شده است [۲۴ و ۲۵].

1. Simultaneous Method

2. Sequential Method

3. Mixture Design

4. Factorial Design

اثر بهینه‌سازی دمای محلول

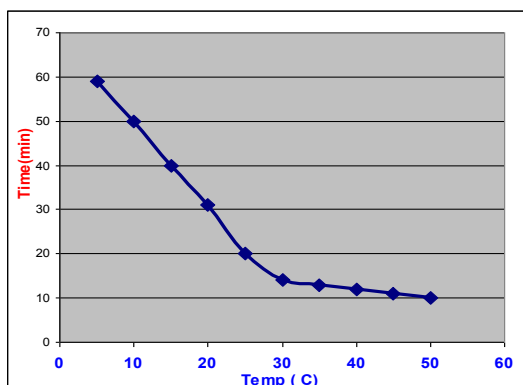
در آخرین مرحله از بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر اکسایش میله سرب، اثر دما مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه‌ها در جدول ۳ و شکل ۴ ارایه شده است. با توجه به شکل و داده‌های جدول مشخص است که با افزایش دما از ۵ به ۵۰ °C زمان حذف سرب به‌طور چشم‌گیری کاهش یافته و از ۵۹ دقیقه به ۱۰ دقیقه می‌رسد. که نشان‌دهنده اثر قابل توجه عامل دما بر فرایند است. به هرحال با توجه به شکل ۴ در افزایش دما بالای ۳۰ °C، این تأثیر کاهش یافته و شیب منحنی به تقریب ثابت می‌ماند، بنابراین دما ۳۰ °C به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول ۳ اثر دما بر زمان حل کردن میله سرب

شماره آزمایش	دما (°C)	* زمان (min)
۱	۵	۵۹
۲	۱۰	۵۰
۳	۱۵	۴۰
۴	۲۰	۳۱
۵	۲۵	۲۰
۶	۳۰	۱۴
۷	۳۵	۱۳
۸	۴۰	۱۲
۹	۴۵	۱۱
۱۰	۵۰	۱۰

* زمان مورد نیاز جهت انحلال ۳ گرم میله سرب.

غلظت هیدروژن پراکسید ۶٪ (V/V) و غلظت EDTA ۳۰ mM



شکل ۴ اثر دما بر زمان انحلال ۳ گرم میله سرب غلظت هیدروژن پراکسید ۶٪ (V/V) و غلظت EDTA ۳۰ mM

اثر بهینه‌سازی غلظت اتیلن دی آمین تترا استیک اسید EDTA

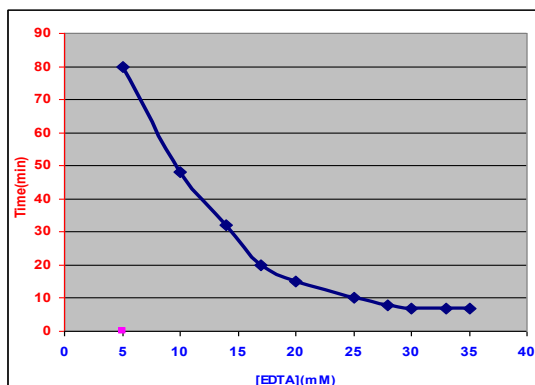
در دومین مرحله از بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر اکسایش میله سرب، اثر غلظت EDTA مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه‌ها در جدول ۲ و شکل ۳ ارایه شده است. با توجه به شکل و داده‌های جدول مشخص است که با افزایش غلظت EDTA از ۵ به ۳۵ mM؛ زمان اکسایش سرب به‌طور چشم‌گیری کاهش یافته و از ۸۰ دقیقه به ۷ دقیقه می‌یابد که نشان‌دهنده اثر قابل توجه غلظت آن است. به هرحال با توجه به شکل ۳ در اثر افزایش غلظت بالای ۳۰ mM، این تأثیر کاهش یافته و شیب منحنی به تقریب ثابت می‌ماند، بنابراین غلظت ۳۰ mM به عنوان غلظت بهینه EDTA انتخاب شد.

جدول ۲ اثر غلظت EDTA بر زمان حل کردن میله سرب

شماره آزمایش	EDTA (mM)	* زمان (min)
۱	۵	۸۰
۲	۱۰	۴۸
۳	۱۴	۳۲
۴	۱۷	۲۰
۵	۲۰	۱۵
۶	۲۵	۱۰
۷	۲۸	۸
۸	۳۰	۷
۹	۳۳	۷
۱۰	۳۵	۷

* زمان مورد نیاز جهت انحلال ۳ گرم میله سربی.

غلظت هیدروژن پراکسید ۶٪ (V/V) و دمای محلول ۳۰ °C.



شکل ۳ اثر غلظت EDTA بر زمان انحلال ۳ گرم میله سرب غلظت هیدروژن پراکسید ۶٪ (V/V) و دمای محلول ۳۰ °C

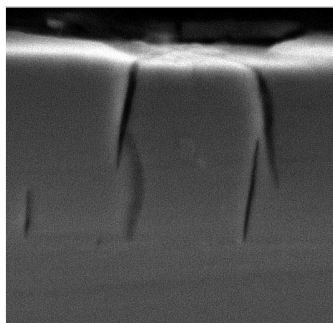
حذف سرب از نمونه واقعی در شرایط بهینه

همان‌طور که گفته شد، به منظور بررسی کارایی روش پیشنهادی در نمونه واقعی، از یک فلز آهنی که سطح آن دارای پوشش کرومی است استفاده شد. سپس با آبکاری یک لایه سرب به عنوان عامل آلوده‌کننده بر روی سطح کرومی نشانده و با محلول پاک‌کننده و در شرایط بهینه مورد ارزیابی کارایی پاک‌سازی قرار گرفت. بدین منظور یک صفحه از جنس استیل ضد زنگ با ابعاد تقریبی 10×200 میلی‌متر که با حدود ۲۰ میکرون از کروم آبکاری شده است؛ انتخاب شد [۱۳] و نمونه با ۳ گرم سرب پوشانده شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. سپس این نمونه در محلول پاک‌کننده که در شرایط بهینه پیش‌بینی شده (شامل غلظت عامل کیلیت‌کننده ۳۰ mM، سرعت هم‌زدن ۵۰ rpm، دمای محلول شوینده 30°C و غلظت عامل اکسیدکننده ۶٪) قرار داده شد. پس از حدود ۱۲ دقیقه با اتمام آزاد شدن گاز تمام آلودگی سرب خورده شد. در ضمن برای بررسی اثرات مخرب احتمالی

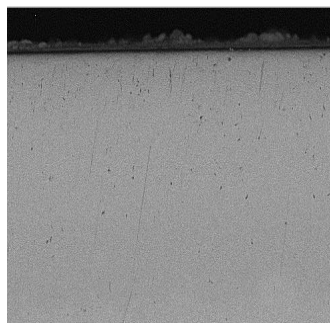
محلول شوینده بر سطح فلز پایه کروم، میزان غلظت کروم در محلول شوینده پس از پاک‌سازی با دستگاه ICP مورد ارزیابی قرار داده شد که مقدار آن بسیار ناچیز و در حد خطای دستگاهی تعیین شد.

نتیجه‌های تجزیه SEM/EDAX

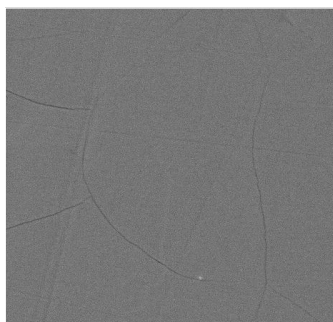
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. نتیجه‌های شکل ۵ (الف-ب) نشان می‌دهد که آلودگی سرب به سهولت بر سطح لایه کرومی قابل مشاهده است. با به‌کارگیری روش پاک‌سازی یاد شده، تمیز شدن کامل سطح کرومی به‌دست آمد (شکل ۵ پ-ت) برش عرضی و ت-سطح نمونه پاک‌سازی شده). همچنین نتیجه‌های تجزیه‌ی عنصری EDAX نمونه پاک‌سازی شده در شکل ۶ نشان‌دهنده تمیز شدن کامل سطح کرومی و عدم وجود سرب در سطح کرومی نمونه واقعی پس از پاک‌سازی است.



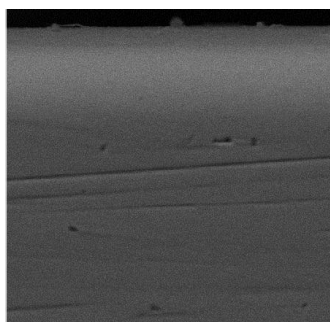
(ب)



(الف)

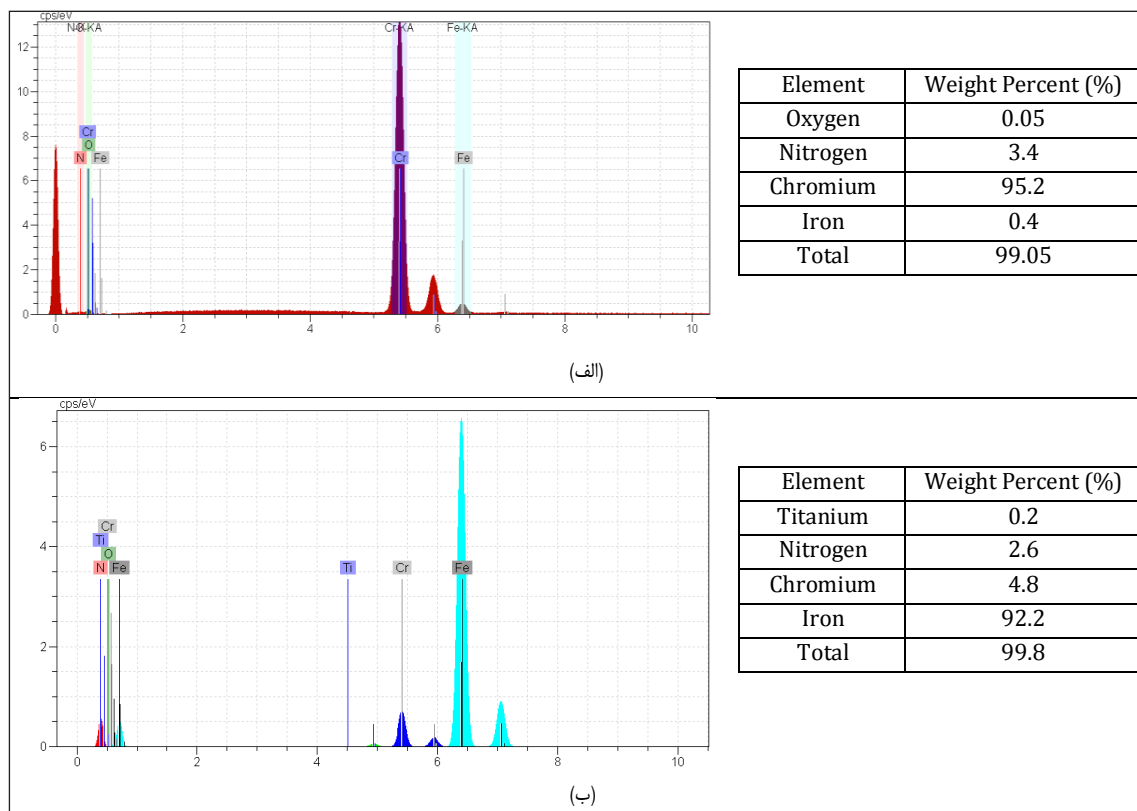


(ت)



(پ)

شکل ۵ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (الف-ب) برش عرضی نمونه‌های آلوده شده با سرب قبل از پاک‌سازی، (پ) برش عرضی نمونه پاک‌سازی شده و (ت) سطح نمونه پاک‌سازی شده.



شکل ۶ طیف EDAX، (الف) سطح کرومی پس از پاک‌سازی در شرایط بهینه و (ب) برش عرضی نمونه پاک‌سازی شده

عامل درصد کیلیت‌کننده در طی پاک‌سازی، سایر عامل‌ها شامل سرعت هم‌زدن، دمای محلول شوینده و غلظت عامل اکسیدکننده دارای اثرات مهمی بر زمان پاک‌سازی نمونه‌ها هستند. همچنین نتیجه‌های ANOVA شرایط بهینه برای دست‌یابی به بهترین بازده (در این آزمایش کوتاه‌ترین زمان جهت انحلال ۳ گرم میله سرب) را شامل سرعت هم‌زدن ۷۵ rpm، دمای محلول شوینده ۲۸ °C و غلظت عامل اکسیدکننده ۱۰٪ پیشنهاد می‌کند. به‌رحال طبق روش این پژوهش (ردیف شماره ۳ جدول)، نتیجه‌ها نشان می‌دهد در شرایط بهینه پیشنهادی روش متوالی، غلظت H_2O_2 (V/V) ۶٪، EDTA ۳۰ mM، دمای ۳۰ °C و سرعت هم‌زدن ۵۰ rpm جهت حذف کامل ۳ گرم از لایه سرب فقط به ۱۲ دقیقه زمان نیاز است.

مقایسه سه سری از نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در شرایط فرایندی ملایم‌تر، با درصد پایین‌تری از عامل‌های کیلیت‌کننده

مقایسه نتیجه‌های پاک‌سازی سطوح فلزی با روش‌های متفاوت روش پاک‌سازی متوالی با محلول پاک‌کننده $EDTA/H_2O_2$ این پژوهش از لحاظ صحت، دقت، ایمنی، هزینه و کارایی با روش‌های قبلی مانند روش متوالی با محلول پاک‌کننده CH_3COOH/H_2O_2 و هم‌زمان با محلول پاک‌کننده CH_3COOH/H_2O_2 قابل مقایسه است [۱۳ و ۱۴]. به‌رحال براساس نتیجه‌های جدول ۴ روش معرفی شده در این پژوهش به طور قابل توجه‌ای از روش‌های قبلی مناسب‌تر است. برای مثال، نتیجه‌های تجربی آزمایش‌های قبلی نشان داد که در روش شماره ۱ جدول ۴، شرایط بهینه شامل: غلظت استیک اسید (V/V) ۲۸٪، هیدروژن پراکسید (V/V) ۸٪ و دمای ۳۵ °C جهت حذف کامل ۳ گرم از سرب چسبیده به سطح کرومی به حدود ۲۰ دقیقه زمان نیاز است. در ضمن نتیجه‌های ANOVA (روش شماره ۲ جدول) نشان می‌دهد (در سطح ۹۰٪ از درجه اطمینان) با حذف

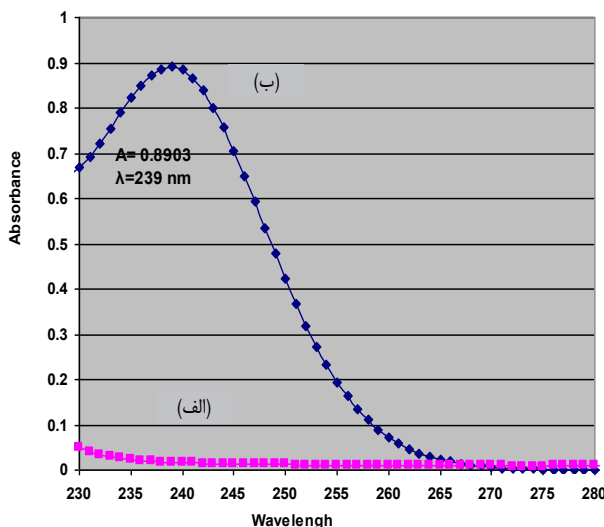
مانع از گسترش و پراکندگی یون سرب در محیط‌زیست می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک روش ساده، سریع، قابل کنترل و با آلودگی زیست محیطی کمتر جهت اکسایش سرب فلزی از سطوح کرومی با واکنش‌های اکسایشی/کاهش‌ی محلول پاک‌کننده EDTA/H₂O₂ ارایه شده است. اثر برخی متغیرها مانند غلظت عامل اکسیدکننده، عامل کیلیت‌کننده، دما و دور هم‌زدن محلول پاک‌کننده بر کارایی فرایند حذف سرب با روش بهینه‌سازی متوالی جهت افزایش کارایی فرایند حذف سرب مورد ارزشیابی قرار گرفت و نتیجه‌ها با آزمایش‌های قبلی مورد مقایسه قرار داده شد.

در نهایت شرایط بهینه جهت حذف کامل سرب از سطوح کرومی پیشنهاد شد. نتیجه‌های تجربی نشان داد که در شرایط بهینه: غلظت H₂O₂ (V/V) ۶٪، EDTA ۳۰ mM، دمای ۳۰ °C و سرعت هم‌زدن ۵۰ rpm جهت حذف کامل ۳ گرم از لایه سرب فقط به ۱۲ دقیقه زمان نیاز است. نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد با به کارگیری عامل کیلیت‌کننده شش دندانه EDTA عملکرد فرایند به شدت افزایش یافت به گونه‌ای که انجام فرایند در شرایط بسیار آسان‌تری قابل اجراء است که این موضوع باعث افزایش کارایی، عملکرد، صرفه اقتصادی و ایمنی روش پیشنهادی می‌شود.

و اکسیدکننده و سرعت هم‌زدن و دمای محلول شوینده مناسب، کارایی روش پیشنهادی متوالی با محلول پاک‌کننده EDTA/H₂O₂ بالاتر بوده و به دلیل استفاده از عامل کیلیت‌کننده EDTA میزان مصرف مواد اولیه کاهش یافته که باعث کاهش هزینه‌های مصرفی می‌شود. همچنین طبق شکل ۷، به دلیل تشکیل کمپلکس بسیار پایدار (EDTA:Pb) که با بررسی طیف فرا بنفش محلول و مشاهده جذب در طول موج ۲۳۹ نانومتر تایید شده است این روش دارای سازگاری مناسبی با محیط‌زیست بوده و تشکیل کمپلکس



شکل ۷- نتیجه‌های تجربی مربوط به اندازه‌گیری طیف فرا بنفش محلول EDTA/H₂O₂ (الف) قبل و (ب) پس از استفاده به عنوان محلول پاک‌کننده در شرایط بهینه

جدول ۴ مقایسه داده‌های روش‌های متفاوت انجام شده جهت اکسایش کامل ۳ گرم سرب فلزی

ردیف	آزمایش	H ₂ O ₂ (%V/V)	کیلیت‌کننده*	دما (°C)	سرعت هم‌زدن (rpm)	زمان (min)	مرجع
۱	متوالی با محلول پاک‌کننده CH ₃ COOH/H ₂ O ₂	۸	۲۸	۳۵	۵۰	۲۰	[۱۳]
۲	هم‌زمان با محلول پاک‌کننده CH ₃ COOH/H ₂ O ₂	۱۰	۱۰	۲۸	۷۵	۸	[۱۴]
۳	متوالی با محلول پاک‌کننده EDTA/H ₂ O ₂	۶	۳۰	۳۰	۵۰	۱۲	این پژوهش

* دو ردیف اول مربوط به غلظت استیک اسید (%V/V) و ردیف سوم مربوط به غلظت EDTA بر حسب mM است.

- [1] Talbot, D.; Talbot, J.; Corrosion Science and Technology. CRC Press LLC. Florida, USA, 500-520, 1998.
- [2] Shreir, L.L.; Corrosion, Metal/Environment Reactions, Vol (1), 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, OX2 8DP; 741-749; 2000.
- [3] Sheir, L.L.; Jarman, R.A.; Burstein, G.T.; Corrosion, Corrosion Control, Vol (2), 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, OX2 8DP; 1450-1459; 2000.
- [4] Markku, P.; Marjia, K.W.O.; Patent, 0244642, 2002.
- [5] Huang, Y.; Guo, D.; Lu, X.; Luo, J.; Appl. Surf. Sci.; 257, 3055-3062, 2011.
- [6] Burkhalter, R.W; U.S. Patent, 5050331, 1990.
- [7] Scheuerlein, C.; Taborelli, M.; Appl. Surf. Sci., 252, 4279-4288, 2006.
- [8] Takahashi, M.; Liu, Y.L.; Narita, H.; Kobayashi, H.; Appl. Surf. Sci., 254, 3715-3720, 2008.
- [9] Bansal, B.; Chen, X.D.; Müller-Steinhagen, H.; Chem. Eng. Process, 47, 1201-1210, 2008.
- [10] Vincent-Vela, M.C.; Cuartas-Urbe, B.; Álvarez-Blanco, S.; Lora-García, J.; Chem. Eng. Process, 50, 404-408, 2011.
- [11] Choi, K.; Ghosh, S.; Lim, J.; Lee, C.M.; Appl. Surf. Sci., 206, 355-359, 2003.
- [12] Sherman, R.; Grob, J.; Whitlock, W.; Vac, J.; Sci. Technol. B., 9, 1970-1978, 1991.
- [13] Gholivand, K.; Khosravi, M.; Hosseini, S.G.; Fathollahi, M.; Appl. Surf. Sci., 256, 7457-7461, 2010.
- [14] Gholivand, K.; Khosravi, M.; Kazemi, S.; Hosseini, S.G.; World Appl. Sci. J., 17, 891-899, 2012.
- [15] Han, J.; Qiu, W.; Gao, W.; J. Haz. Mat., 178, 115-122, 2010.
- [16] Juang, R.S.; Wang, S.W.; Wat. Res., 34, 3795-3803, 2000.
- [17] Knepper, T.P.; Trends in Analytical Chemistry, 22, 708-724, 2003.
- [18] Herbig, J.A.; Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Interscience; 13, 708-739, 2004.
- [19] Vohra, M.S.; Int. J. Environ. Sci. Tech., 7, 687-696, 2010.
- [20] Sasirekha, N.; Rajesh, B.; Chen, Y.W.; Thin Solid Films, 518, 43-48, 2009.
- [21] Tumma, H.; Nagaraju, N.; Reddy, K.V.; Appl. Catal. A-Gen., 353, 54-61, 2009.
- [22] Hosseini, S.G.; Eslami, A.; Prog. Org. Coat., 68, 313-318, 2010.
- [23] Farahmand, F.; Moradkhani, D.; Safarzadeh, M.S.; Rashchi, F.; Hydrometallurgy, 95, 316-24, 2009.
- [24] Tzeng, Y.f.; Mater. Design, 27, 665-675, 2006.
- [25] Ma, Y.; Hu, H.; Northwood, D.; Nie, X.; J. Mater. Process. Tech., 182, 58-64, 2007.

Optimization of the removal process of fouling lead layer from chromium surfaces by using an sequential experimental method with EDTA/H₂O₂ cleaner solution

M. Khosravi¹, Kh. Gholivand² and S.G. Hosseini^{3,*}

1. Prof. Applied Chemistry Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Prof. Inorganic Chemistry Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran & Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. Inorganic Chemistry Department of Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Received: May 2012, Revised: September 2012, Accepted: September 2012

Abstract: In this research, a novel chemical solution was introduced as a cleaner reagent for removing metallic lead pollution, as a fouling metal, from chromium surfaces. The cleaner solution contains hydrogen peroxide (H₂O₂) as oxidizing and EDTA as a chelating agent of lead ions. The effect of some experimental parameters such as oxidizing and chelating agent concentration, temperature and stirring speed of the mixture (rpm) during the operation on the efficiency of lead cleaning procedure was investigated by means of sequential experimental method. The results of scanning electron microscopy (SEM/EDAX) showed that by using this procedure, the lead pollution layer could be completely removed from the real chromium surfaces without corrosion of the original surface. However, our results show that under optimum conditions for the complete and fast removing of lead pollution layer from chromium surfaces, that is, H₂O₂ 6% (V/V), EDTA 30 mM, stirring speed of the mixture 50 rpm and temperature 30 °C, to achieve the most cleaned sample, the total removal time of 3 g fouling lead layer is only 12 minutes. Finally, the results of this study illustrated that the efficiency of the proposed EDTA/H₂O₂ cleaning method is higher compared to the previous cleaning experimental techniques.

Keywords: Metallic surface cleaning, lead pollution, Cleaner solution, Chelating agent, EDTA, Sequential method.