

# بررسی سینتیکی و تعادلی حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده

دکتر مهرداد فرخی (PhD)<sup>۱</sup> - \*مهدی شیرزادسبونی (PhD Candidate)<sup>۲،۳</sup> - سما تجسسی (BS)<sup>۲</sup> - محمد نعیمی جوبینی (MSc)<sup>۲</sup>

\*نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

پست الکترونیک: mshirzadsiboni@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۵/۲۹

## چکیده

مقدمه: سالانه مقادیر زیادی فاضلاب از منابع خانگی، کشاورزی و صنعتی وارد محیط زیست می‌شود که حاوی غلظت بالایی از مواد شیمیایی آلی و غیرآلی نظیر حلال‌های هیدروکربنه، فلزهای سنگین، حشره‌کش‌ها و رنگ‌ها است. یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف از جمله آبکاری وجود دارد فلزات سنگین هستند که خطر زیست محیطی داشته و برای سلامت انسان زیان آورند. کروم از جمله فلزات سنگینی است که در پساب صنایع مختلف از جمله پساب صنایع آبکاری وجود دارد و بشدت برای انسان و محیط زیست سمی است.

هدف: بررسی جذب فلزات سنگین مثل کروم شش ظرفیتی بر خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده با فرمالدئید، اسید سولفوریک و بی‌کربنات سدیم به عنوان جاذب ارزان قیمت.

مواد و روش‌ها: این تحقیق مطالعه‌ای تجربی-آزمایشگاهی بود. حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده و تغییر مدت تماس، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، pH و مقدار ماده جاذب در سیستم ناپوسته بررسی شد. غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی نیز به روش ۵/۱ دی فیل فیل کربازاید توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین و نتایج با نرم افزار Excel تجزیه و تحلیل شد.

نتایج: راندمان حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش pH و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش یافت. همچنین، با افزایش مدت تماس و مقدار ماده جاذب، راندمان حذف افزایش پیدا کرد. همچنین، داده‌های سینتیکی و تعادلی جذب با الگوهای سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو و مدل ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمیر بررسی شد. نتایج نشان داد که سینتیک فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دو و داده‌های تعادلی از مدل ایزوترمی لانگمیر پیروی می‌کنند.

نتیجه‌گیری: می‌توان از خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده به عنوان روشی موثر و ارزان برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی استفاده کرد.

کلید واژه‌ها: جذب سطحی / خاکه اره / حرکت‌شناسی / کروم / کروم شش ظرفیتی / مدل سینتیکی / مدل ایزوترمی

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره بیست و سوم شماره ۸۹، صفحات: ۶۵-۵۷

## مقدمه

سرطان‌زا و جهش‌زا است (۴). تجمع کروم در بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌تواند سبب بروز مخاطره‌های جدی از قبیل اختلال در کار کبد، کلیه و ریه شود (۵). سازمان جهانی بهداشت سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی در انسان را تایید کرده است (۶). موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران پیشینه مقدار مجاز پیشنهاد شده کروم در آب آشامیدنی را  $0.1 \text{ mg/L}$  در نظر گرفته است (۷). تاکنون روش‌های مختلفی از جمله فرآیند اسمز معکوس (۸)، الکترودیالیز (۹) و تبادل یون (۱۰) برای حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی، فلزهای سنگین هستند که باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند. این عوامل، از نظر شدت آلودگی در گروه آلاینده‌های سمی درجه اول قرار می‌گیرند (۱۱). یکی از این فلزات کروم است که در پساب‌های صنعتی فرآوری فلز، آبکاری، نساجی، تولید چرم و بارورکننده‌های خاک یافت می‌شود (۱۲). کروم موجود در پساب‌های صنعتی و طبیعت در دو شکل شش ظرفیتی و سه ظرفیتی یافت می‌شود. کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی بسیار سمی،

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، البرز، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

بود:

#### ۱. تهیه خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده:

پس از تهیه خاکه اره از کارگاه‌های چوب‌بری در شهر رشت، ابتدا برای برطرف ساختن گردوغبار و دیگر ذره‌ها، خاکه اره را با آب مقطر شسته و در آن در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  تا رسیدن به وزن ثابت خشک کرده و سپس در دسیکاتور قرار داده تا آب آن کاملاً خشک شود. پس از خشک شدن، خاکه اره به روش زیر اصلاح شد:

ابتدا خاکه اره برای تثبیت رنگ با فرمالدئید ۱٪ به نسبت ۱ به ۵ آغشته و در آن در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار داد شد. پس از ۲۴ ساعت خاکه اره فیلتر شده و برای حذف فرمالدئید با آب مقطر چندین بار شسته و برای فعال شدن و خشک شدن، مجدداً در آن در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت گذاشته شد. سپس خاکه اره اصلاح شده با استفاده از فرمالدئید به نسبت ۱ به ۱ با اسید سولفوریک غلیظ مخلوط شده و در آن در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت داده شد. سپس، برای حذف اسید سولفوریک با آب مقطر چند بار شسته شده و در محلول بی‌کربنات سدیم ۱٪ به مدت یک شب خیس گردید، سپس در آن در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک شود. بعد از خشک شدن با ال‌ک ASTM مش خاکه اره تعیین شد، در این مطالعه مش خاکه اره ثابت و برابر با ۵۰ بود (۱۶).

#### ۲. تهیه محلول مادر کروم شش ظرفیتی:

محلول مادر کروم شش ظرفیتی ( $1000\text{mg/L}$ ) با انحلال دی‌کرومات پتاسیم ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) در آب بدون یون تهیه شد. سپس، محلول‌های استاندارد تعیین شده برای آزمایش‌ها با رقیق نمودن محلول مادر مطابق دستورکار آزمایش ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب (۱۷) تهیه شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده شد.

#### ۳. مطالعات جذب در سیستم ناپیوسته:

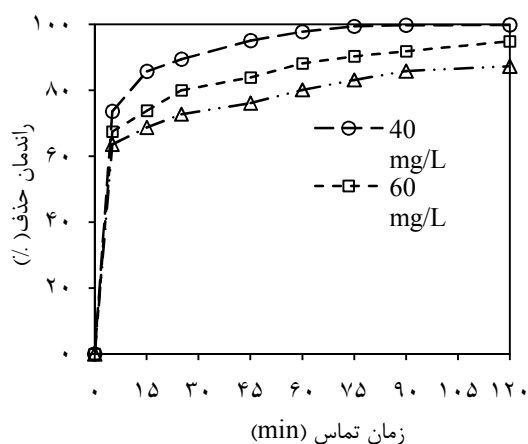
عوامل موثر بر انجام فرآیندهای مورد مطالعه شامل زمان ماند ( $5-120\text{min}$ )، pH ( $2, 4, 6, 8, 10, 12$ )، غلظت خاکه اره ( $1, 2, 4, 6, 8, 10, 12\text{ gr}/100\text{ml}$ )، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ( $100, 200, 400, 600, 800, 1000\text{mg/L}$ ) و سایز ذره‌ها (۵۰ مش)

گرفته است. این فرآیندها به دلیل حذف شدن کامل کروم و هم‌چنین هزینه‌های نسبی بالا محدودیت‌هایی دارند. فرآیند جذب سطحی بر کربن فعال یکی از روش‌های حذف فلزات است. به‌طور کلی جذب سطحی فرآیند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است (۱۱). کربن فعال یکی از موثرترین موادی است که برای جذب کروم از آن استفاده می‌شود. اما به دلیل این‌که احیای آن پرهزینه است، کاربرد مقرون به صرفه نداشته و گران است (۱۱). تاکنون تحقیق زیادی در خصوص کاربرد جاذب‌هایی که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه باشند صورت گرفته است. از جمله آنها می‌توان به زغال تورب حاصل از خزه (۱۲)، برگ (۱۳) و خاکه اره (۱۴) اشاره کرد. قوانین و استانداردهای دفع فاضلاب صنعتی روز به روز سخت‌گیرانه‌تر می‌شوند. و با توجه به گسترش صنایع مختلف و وارد شدن فلزات به محیط زیست، همواره بایستی از روش‌های جدید، کارآمد و ارزان قیمت برای حذف آلاینده‌های فلزی مثل کروم شش ظرفیتی استفاده کرد. از جاذب‌های مختلف، خاکه اره به دلیل ارزان بودن نسبت به کربن فعال، دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز، در حذف انواع فلزات سنگین کاربرد زیادی داشته است (۱۴ و ۱۵).

هدف از این تحقیق استفاده از خاکه اره توسکا اصلاح شده با فرمالدئید، اسید سولفوریک و بی‌کربنات سدیم به عنوان جاذب ارزان قیمت در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی بود. هم‌چنین، تاثیر متغیرهای چون زمان تماس، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، pH و دوز جاذب در فرآیند حذف کروم شش ظرفیتی بررسی شد. هم‌چنین، داده‌های سینتیکی و تعادلی جذب با الگوهای سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو و مدل ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

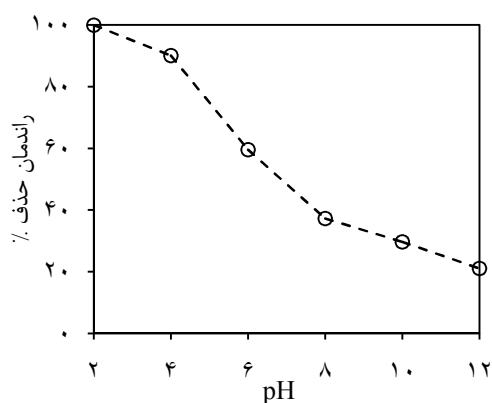
این پژوهش یک مطالعه‌ای تجربی - آزمایشگاهی بوده که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان انجام شد. کلیه مواد شیمیایی مصرفی در مطالعه با درجه خلوص بالای ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان تهیه شد که مراحل انجام آن به شرح زیر



شکل ۱. تاثیر زمان تماس بر روی راندمان حذف کروم شش ظرفیتی (مقدار ماده جاذب ۰/۶ gr/100 ml و pH برابر با ۴/۵)

## ۲. تاثیر pH بر روی حذف کروم شش ظرفیتی

در این مطالعه محلول‌های مورد نظر با pH‌های اولیه (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲) از محلول مادر ساخته شد. سپس، نمونه در غلظت ثابت کروم شش ظرفیتی ۶۰ mg/L و مقدار ماده جاذب ۰/۶ gr/100 ml به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. شکل (۲) نتایج حاصل از تاثیر pH بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش pH راندمان حذف کروم شش ظرفیتی کاهش می‌یابد به گونه‌ای که با تغییر pH از ۲ به ۱۲ راندمان حذف کروم شش ظرفیتی از ۹۹/۹۵٪ به ۲۱/۰۶٪ تقلیل می‌یابد. شایان ذکر است که pH بهینه در این مرحله معادل ۲ بود.



شکل ۲. تاثیر تغییرات pH بر روی راندمان حذف کروم شش ظرفیتی (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۶۰ mg/l، مقدار ماده جاذب ۰/۶ gr/100 ml، زمان تماس ۱۲۰ min)

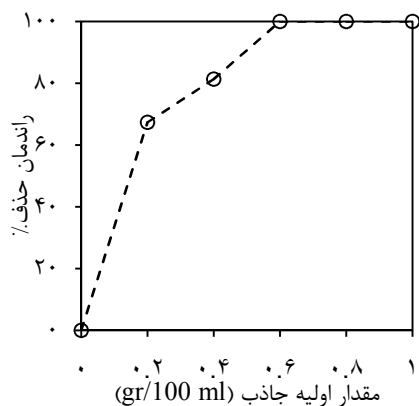
بوده است که در مراحل جداگانه در طی پژوهش بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا زمان تعادل در شرایط pH اولیه نمونه، غلظت ماده جاذب برابر با ۰/۶ gr/100 ml و غلظت کروم شش ظرفیتی برابر با ۶۰ mg/L تعیین شد، که ۱۲۰ دقیقه بود. پس از تعیین زمان تعادل، آزمایش‌ها با تغییر یک متغیر و ثابت نگه داشتن سه متغیر دیگر انجام شد (برای مثال در مقدار ماده جاذب ۰/۶ gr/100 ml، غلظت‌های مختلف کروم شش ظرفیتی به سیستم ناپیوسته اضافه شده و در دمای  $25 \pm 1^\circ \text{C}$  با شیکر با ۱۶۰ دور در دقیقه به مدت ۲ ساعت مخلوط شد). سپس، برای حذف خاکه اره، نمونه ابتدا با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شد (Sigma-301, Germany) و غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی به روش اوه دی فنیل کربازاید (با استفاده از حل کردن ۰/۲۵ gr پودر اوه دی فنیل کربازاید در ۵۰ ml استون و اضافه کردن ۲ ml از معرف ساخته شده به محلول کروم شش ظرفیتی) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS Shimadzo-1700, Japan) در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین شد (۱۷). کلیه روش‌ها طبق دستور کار آزمایش ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد (۱۷). همه آزمایشات سه بار تکرار و از نتایج میانگین گرفته شد.

## نتایج

### ۱. تاثیر زمان تماس بر روی حذف کروم شش ظرفیتی

تاثیر مدت تماس در این مرحله با تغییر در این مدت از ۵ به ۱۲۰ min در pH اولیه نمونه برابر با ۴/۵، مقدار ثابت ماده جاذب (۰/۶ gr/100 ml) و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۶۰، ۸۰، ۱۰۰ mg/L) بررسی شد. شکل (۱)، تاثیر زمان تماس را بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود وقتی زمان تماس از ۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه افزایش می‌یابد، راندمان حذف غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی برابر با ۶۰ mg/L از ۶۷/۳٪ به ۹۴/۸۸٪ افزایش می‌یابد. که این زمان همان زمان تعادل در آزمایش‌هاست.

۱ gr/100 ml افزایش پیدا می کند راندمان حذف از ۶۷/۵۳٪ به ۹۹/۹۹٪ افزایش می یابد.



شکل ۴. تاثیر تغییرات ماده جاذب بر روی راندمان حذف (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۶۰ mg/L، pH=۲، مقدار زمان تماس ۱۲۰ min)

### مطالعات تعادلی و سینتیکی

مطالعات تعادلی در یک ارلن مایر به حجم ۲۵۰ ml حاوی ml ۱۰۰ با غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۶۰ mg/L، مقدار اولیه جاذب (۰/۱-۰/۳ g/100ml) و pH=۲ در مدت تماس ۲۴ ساعت انجام شد. سپس، جاذب از محلول جداسازی و آنالیز شد. ظرفیت جذب نیز با استفاده از معادله (۱) بدست آمد (۱۸).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

در این معادله  $q_e$  مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب  $C_0$ , mg/g غلظت اولیه در محلول پیش از جذب سطحی بر حسب  $C_e$ , mg/L غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب  $V$ , mg/L حجم محلول بر حسب  $M$  و  $L$  جرم جاذب بر حسب gr هستند.

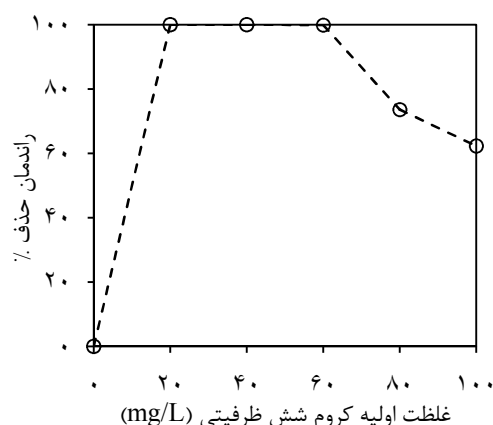
۱- ایزوترم های جذب کروم شش ظرفیتی بر روی خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده:

ایزوترم های جذب، معادله هایی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال است. در این تحقیق داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمیر بررسی شدند. معادله خطی ایزوترم لانگمیر به صورت معادله (۲) است.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (2)$$

۳. تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی راندمان حذف

تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی راندمان حذف در این سیستم، با ثابت نگه داشتن در pH=۲ و مقدار ماده جاذب ۰/۶ gr/100 ml در مدت تعادل ۲ ساعت و تغییر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ mg/L) بررسی شد. شکل (۳) نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی راندمان حذف کروم شش ظرفیتی را نشان می دهد. همانگونه که دیده می شود با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی راندمان حذف کروم شش ظرفیتی کاهش می یابد. به طوری که وقتی غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از ۲۰ mg/L به ۱۰۰ mg/L افزایش می یابد راندمان حذف از ۹۹/۹۹٪ به ۶۲/۳٪ کاهش پیدا می کند.



شکل ۳. تاثیر تغییرات غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی راندمان حذف (pH=۲، مقدار ماده جاذب ۰/۶ gr/100 ml، زمان تماس ۱۲۰ min)

۴. تاثیر مقدار ماده جاذب بر روی راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

تاثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در مقدار ماده جاذب (۱ gr/100ml) و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ mg/L) و pH=۲، در مدت تعادل ۱۲۰ min بررسی شد. در شکل (۴) نتایج حاصل از تاثیر مقدار ماده جاذب بر راندمان حذف نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود راندمان حذف با افزایش مقدار ماده جاذب افزایش می یابد. به طوری که وقتی مقدار ماده جاذب از ۰/۲ gr/100 ml به

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

$q_e$  و  $q_t$  ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان  $t$  بوده و  $k_1$  ضریب سرعت است. با انتگرال گیری از این معادله، معادله (۶) حاصل می شود.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (6)$$

از رسم نمودار  $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$  در مقابل  $t$ ،  $k_1$  بدست می آید (شکل ۵الف).

سینتیک جذب شبه درجه دو عموماً به صورت معادله (۷) بیان می شود (۲۰).

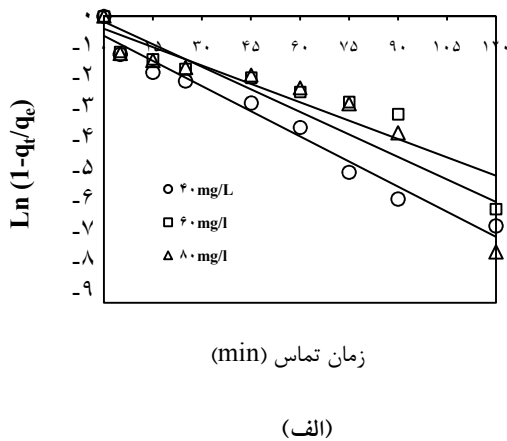
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

با انتگرال گیری از معادله بالا و نوآرایی آن رابطه خطی (۸) حاصل می شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

از رسم  $\frac{t}{q_t}$  در مقابل  $t$ ،  $q_e$  و  $k_2$  محاسبه می شوند (۲۰) (شکل ۵ب).

ضرایب ثابت و ضریب همبستگی سینتیک مدل جذب شبه درجه یک و شبه درجه دو در جدول (۲) ارائه شده است.



که  $q_e$  مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جاذب برحسب  $C_e$ ،  $mg/g$  غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب  $q_m$ ،  $mg/L$  نشان دهنده ظرفیت جذب و  $K$  ثابت لانگمیر می باشند که از رسم نمودار  $\frac{C_e}{q_e}$  در مقابل  $C_e$  بدست می آیند.

معادله ایزوترم جذب فروندلیخ به صورت معادله (۳) می باشد.

$$q_e = kC_e^n \quad (3)$$

و معادله خطی آن به صورت معادله (۴) می باشد.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

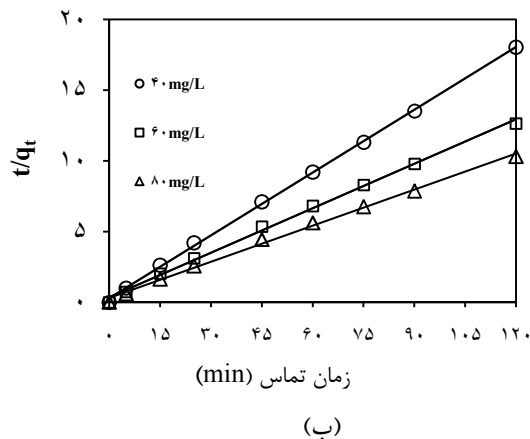
$C_e$  غلظت تعادل  $q_e$ ،  $mg/L$  ظرفیت جذب در زمان تعادل برحسب  $mg/g$  و  $k$  و  $n$  ثابت های فروندلیخ می باشند (۱۹). که با رسم نمودار  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  بدست می آیند.

جدول ۱. متغیرهای ایزوترم جذب فروندلیخ

لانگمیر		فروندلیخ	
$K$	۱/۰۸	$K$	۱۰/۲۷
$q_m$	۱۹/۳۲	$n$	۴/۹۲
$R^2$	۰/۹۹۲۹	$R^2$	۰/۸۵۲۳

## ۲- سینتیک جذب کروم شش ظرفیتی بر روی خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده

سینتیک جذب با الگوهای سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو بررسی شد. معادله سینتیک شبه درجه یک عموماً به صورت معادله (۵) ارائه می شود (۲۰).

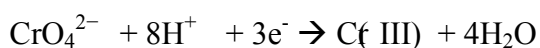
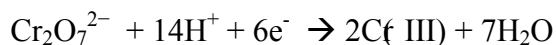
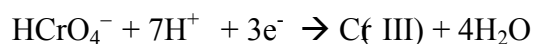


شکل ۵. نمودار خطی سینتیک شبه درجه یک (الف) و شبه درجه دو (ب) جذب کروم شش ظرفیتی بر روی خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده (pH=۲ و مقدار ماده جاذب ۰/۶ gr/100ml)

جدول ۲. ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی مدل سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو در جذب کروم شش ظرفیتی بر روی خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده

سینتیک درجه یک				سینتیک درجه دو			
$C_0$	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$C_0$	$k_2$	$q_e$	$R^2$
۴۰	۰/۰۵۸	۶/۶۶	۰/۹۷۰۵	۴۰	۰/۰۷۴	۶/۷۶	۰/۹۹۹۴
۶۰	۰/۰۴۲۸	۹/۵	۰/۸۷۶۴	۶۰	۰/۰۳۰	۹/۵۴	۰/۹۹۷۵
۸۰	۰/۰۵۲	۱۱/۶۴	۰/۸۴۲۱	۸۰	۰/۰۲۳	۱۱/۷۵	۰/۹۹۶۷

کروم شش ظرفیتی (MINTEQA2) به دو گونه آنیونی  $CrO_4^{2-}$  و  $Cr_2O_7^{2-}$  تبدیل می‌شود. همچنین، کاهش در گنجایش جذب با افزایش pH در نتیجه رقابت بین دو آنیون  $CrO_4^{2-}$  و  $OH^-$  است (۲۷-۲۱). این یافته‌ها با نتایج لای و لو برای حذف کروم شش ظرفیتی از آب‌های زیرزمینی با استفاده از آهن صفر ظرفیتی مطابقت دارد (۲۸). به طور کلی حذف کروم شش ظرفیتی در فرآیند مورد مطالعه با تغییر pH بر طبق واکنش‌های ۳-۱ انجام می‌شود (۲۶، ۲۵، ۲۹ و ۳۰).



حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از آهن صفر ظرفیتی مطابقت داشت (۳۲). همچنین، با افزایش زمان تماس یون‌های موجود در محیط فرصت بیشتری برای جذب روی خاکه اره خواهند داشت. از طرف دیگر با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد و به نقطه‌ای می‌رسد که در آن مقدار جذب و واجذب تقریباً برابر بوده و راندمان حذف تغییر چندانی پیدا نمی‌کند (۲۴ و ۲۶). در مطالعه ما این زمان تماس در حدود ۱۲۰ دقیقه بدست آمد. همچنین، طی مطالعه‌ای گارگ و همکاران بر جذب کروم از محلول‌های آبی بر روی خاکه اره اصلاح شده آنان دریافتند که با افزایش مقدار ماده جاذب و زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد (۱۶). این نتایج با نتایج تحقیق اسلوی (Sivi) و همکاران بر جذب کروم شش ظرفیتی محلول‌های آبی بر کربن فعال مطابقت دارد (۱۱). هم‌چنین نتایج حاصله با مطالعات مختلف پژوهشگران ایرانی

## بحث و نتیجه‌گیری

به‌طور کلی pH محلول نقش موثری در جذب کروم شش ظرفیتی با خاک اره دارد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده شد با افزایش pH راندمان حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از جذب بر روی خاکه اره درخت توسکا اصلاح شده کاهش می‌یابد. به طور کلی جذب بیشتر کروم شش ظرفیتی در pH اسیدی به علت غالب بودن نوع گونه آنیونی کروم شش ظرفیتی ( $HCrO_4^-$ ) و مثبت بودن بار سطحی خاکه اره است. با افزایش pH گونه آنیونی  $HCrO_4^-$  در برنامه شبیه‌سازی،

(۱) در شرایط pH اسیدی

(۲) در شرایط خنثی

(۳) در شرایط pH بازی

حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه آن در محلول، کاهش می‌یابد که دلیل آن، این است که جاذب‌ها تعداد محل‌های فعال محدودی دارند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند (۲۶، ۳۱ و ۳۲). به‌طوری‌که نتایج این تحقیق با نتایجی که گوپتا و بابو برای حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از خاکه اره انجام دادند مطابقت دارد (۳۱). همچنین، طی مطالعه‌ای که گارگ (Garge) و همکاران برای جذب کروم از محلول‌های آبی بر روی خاکه اره اصلاح شده انجام دادند به این نتیجه رسیدند که pH اسیدی برای فرآیند جذب مناسب‌تر است (۱۶).

حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش مقدار خاکه‌اره و زمان تماس افزایش می‌یابد که به علت آن است که سطح فعال و محل‌های جذب قابل دسترسی برای جاذب افزایش پیدا می‌کند (۲۴-۲۱ و ۲۶). این نتایج با یافته‌های کاپلان و گیلور بر

محللول آبی نقش مهمی در فرآیند جذب ایفا می‌کند. دلیل آن شکل‌گیری گونه‌های مختلف کروم شش ظرفیتی و بار سطحی جاذب است که وابستگی زیادی به pH دارد. سرانجام، نشان داده شد که می‌توان از خاکه اره به عنوان روشی موثر و ارزان برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی استفاده کرد.

**تشکر و قدردانی:** از معاونت محترم تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان به خاطر پشتیبانی مالی و فراهم کردن امکانات لازم تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی ندارند.

که بر حذف آلاینده‌های گوناگون با استفاده از خاکه اره به عنوان جاذب انجام داده‌اند، مطابقت دارد (۳۳-۳۵).

با توجه به ضرایب‌های همبستگی ( $R^2$ ) می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرآیند جذب کروم شش ظرفیتی بر خاکه اره از ایزوترم لانگمیر نسبت به ایزوترم فروندلیخ بهتر پیروی می‌کند. هم‌چنین، با توجه به ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های جذب از الگوی سینتیکی شبه درجه دو بهتر پیروی می‌کند و در تمام موارد با افزایش غلظت، ظرفیت جذب ( $q_e$ ) و ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) به ترتیب افزایش و کاهش یافت.

به‌طورکلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که pH

## منابع

- Mahvi A H, Naghipour D, Vaezi F, Nazmara S. Teawaste as An Adsorbent for Heavy Metal Removal from Industrial Wastewaters. American Journal of Applied Sciences 2005; 2: 372-75
- Fiol N, Villaescusa I, Miralles N, Poch J, Serarols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solution by Olive Stone Waste, Separation and Purification Technology 2006; 50 132-40.
- Gupta V K, Shrivastava A K, Jain N. Biosorption of Chromium (VI) From Aqueous Solutions by Green Algae Spirogyra Species, Water Research 2001; 35: 4079-90
- Raj C, Anirudhan T S, Chromium (VI) Adsorption by Sawdust: kinetics and Equilibrium, Indian Journal of Chemical Technology 1997; 4: 228-36.
- Park S, Jung W Y, Removal of Chromium by Activated Carbon fibers Plated with Copper Metal, Carbon Science 2001; 2: 15 21
- WHO: Guidelines for Drinking-Water Quality. Second Edition: Recommendations. Geneva; WHO, 1993: 208.
- Namasivayam C, Ranganathan K. Removal of Cd(II) from Wastewater by Adsorption on "waste" Fe(III)Cr(III) Hydroxide Water Research 1995; 29: 1737-44
- Hafeza A I, Manharawy M S, Khedr M A. Membrane Removal of Unreacted Chromium from Spent Tanning Effluent A Pilot-scale Study. Desalination 2002; 144: 237-42.
- Ribeiro A B, Mateus E P, Ottosen L M, B-Nielsen G. Electrodialytic Removal of Cu, Cr, and As From Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste. Environmental Science Technology 2000; 34: 784-88
- Browski D, Hubicki Z, Cielny P P, Robens E , Selective Removal of the Heavy Metal Ions from waters and Industrial Wastewaters by Ion- exchange Method, Chemosphere 2004; 56: 91-106.
- Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Activated Carbon. Bioresource Technology 2001; 80: 87-89
- Sharma D C, Forster C F. Removal of Hexavalent Chromium Using Shagnum Moss Peat, Water Research 1993; 27: 1201-08
- Ranganathan K. Chromium Removal by Activated Carbons Prepared from Casurina Equisetifolia Leaves, Bioresource Technology 2000; 73: 99-103.
- Ahmad R. Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions, Water, Air, and Soil Pollution 2004; 163: 169-83
- Shukla A, Zhang Y, Dubey P, Margrave J L, Shukla S S. The role of sawdust in the removal of unwanted Materials from water. Journal of Hazardous Materials 2002; 95: 137-52
- Garg V K, Gupta R, Kumar R, Gupta R K. Adsorption of Chromium from Aqueous Solution on

- Treated Sawdust. *Bioresource Technology* 2004; 92: 79-81.
17. Rengaraj S, Yeon K-H, Moon S-H. Removal of Chromium from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins. *Journal of Hazardous Materials* 2001; 87: 273-87
18. Echeverra J C, T Morera M, Mazkieran C, Garrido J J. Competitive Sorption of Heavy Metal by Soils. Isotherms and Fractional Factorial Experiments. *Environmental Pollution* 1998; 101: 275-84
19. Liu Y, Ya-Juan L. Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Separation and Purification Technology* 2008; 61: 229-42
20. Azizian S. Kinetics Models of Sorption: a Theoretical Study, *Journal of colloid and Interface Science* 2004; 276: 47-52
21. Kobya M. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, *Bioresource Technology* 2004; 91: 317-21
22. Levankumar L, Muthukumaran V. Gobinath M. Batch Adsorption and Kinetics of Chromium (VI) Removal from Aqueous solutions by Ocimum Americanum L. Seed Pods *Journal of Hazardous Materials* 2009; 161: 709-13
23. Kobya, M. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies. *Bioresource Technology* 2004; 91: 317-321.
24. Shao-Feng N, Yong L, Xin-hua X, Zhang-hua L. Removal of Hexavalent Chromium from aqueous Solution by Iron Nanoparticles. *Journal of Zhejiang University- Science B* 2005; 6: 1022-27
25. Sharma Y C, C<sub>f</sub> (VI) Removal from Industrial Effluents by Adsorption on an Indigenous Low-cost Material, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003; 215: 155-62
26. Xue S W, Yu J T, Li F C, Fei Y L, Wen Y W, Ye B T. Removal of Cr(VI) by Zero-valent, Iron-encapsulated Alginate Beads, *Clean – Soil, Air, Water* 2009; 263-67
27. Yadanaparthi S, Graybill D, Wandruszka R V, Adsorbents for the Removal of Arsenic, Cadmium, and Lead from Contaminated Waters. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 171: 1-15
28. Lai K C K, Lo I M C. Removal of Chromium (VI) by Acid-Washed Zero-Valent Iron under Various Groundwater Geochemistry Conditions. *Environmental Science and Technology* 2008;
29. Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Environmental Science and Technology* 2000; 34: 2564-69
30. Yang G C C, Lee H L, Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways, *Water Research* 2005; 39: 884-94.
31. Gupta S, Babu B V. Removal of Toxic Metal Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Equilibrium, kinetics and Regeneration Studies. *Chemical Engineering Journal* 2009; 150: 352-65
32. Kaplan D, Glmore T. Zero -Valent Iron Removal Rates of Aqueous Cr(VI) Measured Under Flow Conditions. *Water, Air, and Soil Pollution* 2004; 155: 21-33
33. Samarghandi M R, Azizian S, Shirzad-Siboni M, Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified holly Sawdust: a Study of Equilibrium and kinetics. *Scientific Journal of Hamadan University of Medical Sciences* 2009; 4: 61-67 [Text in Persian]
34. Rahmani A R, Samadi M T, Ghaymali M, Motaghipoor H. Determination of Sawdust Efficiency for Cyanide Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Water & Wastewater* 2010; 3: 53-58 [Text in Persian]
35. Ansari R, Mohammad-khah A, Alaie S, Removal of Anionic dye Congo Red from Aqueous Solutions Using Sawdust Modified by Polyaniline: Adsorption Isotherm and kinetics Study, *Journal of Color Science and Technology* 2011; 5: 335-344. [Text in Persian]



# Removal of hexavalent chromium Cr (VI) from Aqueous Solution using Adsorption onto Modified alder Sawdust: A Study of Equilibrium and Kinetics

Farrokhi M.(PhD)<sup>1</sup>- Shirzad Siboni M.( PhD Candidate)<sup>2,3</sup>- Tajasosi S.(BS)<sup>2</sup>- Naeimi-Jobeni M.(MSc)<sup>2</sup>

Corresponding Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

Email: mshirzadsiboni@yahoo.com

Received: 11 Feb/2013 Accepted: 20 Aug/2013

## Abstract

**Introduction:** A huge volume of wastewater from household, agriculture and industrial sources is released into the environment, which contains high level concentration of organic and inorganic materials such as hydrocarbonic solvents, heavy metals, insecticides and dyes. Heavy metals are one of the most important pollutants discharged by industries such as the electroplating and have adverse effects on environment and human health. Heavy metals such as chromium are found in plating wastewater and is harmful for human health and environment.

**Objective:** The purpose of present study was to investigate the adsorption of heavy metals such as chromium onto modified alder sawdust by formaldehyde, sulfuric acid and sodium bicarbonate, as a cheaper adsorbent.

**Materials and Methods:** This research was an experimental-laboratory type which investigated the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by using modified alder sawdust with variation contact time, initial Cr(VI) concentrations pH and adsorbent dose in batch system, the residual Cr(VI) concentration was analyzed by 1,5-diphenylcarbazide method by a spectrophotometer at a wavelength of 540 nm. Then, the results were analyzed by Excel software.

**Results:** Results showed the removal efficiency was decreased by increasing of pH and initial chromium concentration. Also, the results showed the removal efficiency was increased by increasing of adsorbent dose and contact time. Experimental isotherms and kinetic models were assessed by pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics and Langmuir and Freundlich isotherms models. The results show that the data were explained acceptably by pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherms models, respectively.

**Conclusion:** The results showed that the removal of hexavalent chromium from aqueous solution can be done by using modified alder sawdust, both at lower cost and more effectively.

**Conflict of interest:** non declared

**Key words:** Adsorption/ Chromium/ Kinetics/ Sawdust/ Hexavalent Chromium/ Kinetic Models/ Isotherm Models

Journal of Guilan University of Medical Sciences, No: 89, Pages: 57-65

**Please cite this article as:** Farrokhi M, Shirzad Siboni M, Tajasosi S, Naeimi-Jobeni M. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) from Aqueous Solution using Adsorption onto Modified alder Sawdust: A Study of Equilibrium and Kinetics. J of Guilan University of Med Sci 2014; 23 ( 89 ) :57- 65. [Text in Persian]

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Alborz University of Medical Sciences, Alborz, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran