

ارزیابی عملکرد جاذب طبیعی ریشه زرشک در حذف کروم از محیط آبی (مطالعه موردی: منابع آب زیرزمینی بیرجند)

علی شهیدی^۱، عباس خاشعی سیوکی^۲، زهرا زراعتکار^{۳*}

ashahidi@birjand.ac.ir

۱. دانشیار گروه مهندسی آب، دانشگاه بیرجند

abbaskhashei@birjand.ac.ir

۲. استادیار گروه مهندسی آب، دانشگاه بیرجند

۳. کارشناس ارشد مهندسی منابع آب، دانشگاه بیرجند

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۶/۲۲

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۴/۱/۱۵

چکیده

از مهم‌ترین نگرانی‌های اخیر در خصوص فاضلاب‌های صنعتی، ورود فلزات سنگین به منابع آب و محیط‌زیست است. با توجه به خصوصیات سمی و خطرناک کروم شش‌ظرفیتی، حذف آن از طریق روش کارآمد و اقتصادی، امری ضروری به نظر می‌رسد. هدف از این مطالعه بررسی کاربرد پودر ریشه زرشک در حذف کروم شش‌ظرفیتی از پساب است. پس از آماده‌سازی جاذب، اثر متغیرهای مختلفی از قبیل pH اولیه محلول، زمان واکنش، وزن جاذب، غلظت اولیه کروم و دما بررسی شد. نتایج نشان داد که کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی با افزایش pH و غلظت اولیه کروم کاهش، در صورتی که با افزایش مقدار جاذب و مدت زمان تماس ذرات جاذب با محلول حاوی یون کروم، درصد حذف افزایش یافته است که در مدت زمان ۹۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد. حداکثر میزان ظرفیت جذب پودر ریشه زرشک برابر ۲۳/۹۲ میلی‌گرم بر گرم و بیشترین بازده جذب برای ریشه زرشک در دمای ۵۰ درجه برابر ۹۷/۸۵ درصد به دست آمد. نتایج مطالعات تعادلی مشخص کرد که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه اول اصلاح‌شده و مدل ایزوترمی لانگمیر ($R^2=0.99$) پیروی می‌کند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که ریشه زرشک به‌منزله یک جاذب زیستی تجزیه‌پذیر و ارزان‌قیمت، عملکرد مناسبی برای حذف کروم از محلول‌های آبی دارد.

کلیدواژه

پساب، حذف، ریشه زرشک، کروم، فلزات سنگین.

۱. سرآغاز

جدی به کنترل غلظت چنین آلاینده‌هایی را در آب و مواد غذایی الزامی کرده است (Choi, et al., 2009). با توجه به کاربرد وسیع این فلز و ترکیبات وابسته، سالانه مقادیر زیادی از آن همراه فاضلاب‌های صنعتی و زایدات جامد این صنایع به محیط تخلیه می‌شود که به افزایش غلظت آن در آب‌های سطحی و زیرزمینی منجر شده است. کروم ممکن است علاوه بر منابع ذکرشده از طریق سازندهای زمین‌شناسی، زهاب‌های کشاورزی و تولید فولاد، فاضلاب صنایع تولید مواد منفجره، سرامیک و عکاسی وارد منابع

در سال‌های اخیر توسعه کاربرد فلزات سنگین در صنایع مختلف و تخلیه آن‌ها از طریق فاضلاب‌ها به محیط‌زیست به دلیل آثار سوء بهداشتی و زیست‌محیطی، توجه متخصصان را به خود جلب کرده است (Rodrigues, et al., 2010). آلاینده‌های فلزی نظیر کروم بر خلاف آلاینده‌های آلی نه تنها پتانسیل لازم برای تجزیه بیولوژیکی و تبدیل شدن به فرآورده‌های بی‌خطر را ندارند، بلکه خاصیت تجمعی بسیار بالایی دارند که این ویژگی توجه

تخلیه به محیط امری لازم و حیاتی است، بدین منظور روش‌های تصفیه‌ای مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یون، ترسیب الکتروشیمی، فرایندهای غشایی، اسمز معکوس و جذب استفاده شده است، اما اکثر این روش‌ها دارای معایبی از قبیل حذف ناکامل فلز، نیاز به تجهیزات هزینه‌بر، نیاز به پایش منظم سیستم‌ها، نیاز به انرژی و تولید لجن‌های سمی است (Bansal, et al., 2009). با تحقیقات مختلف، فرایند جذب نشان داده است که می‌تواند روشی اساسی برای حذف انواع ترکیبات کروم از محلول‌های آبی باشد. برای این منظور رنج وسیعی از مواد طبیعی و سینتیک برای جذب کروم آزمایش شده است (Klimaviciute, et al., 2010) که از جمله این مواد می‌توان به استفاده از مواد زائد ارزان‌قیمت صنعت کودسازی (Gupta, et al., 2009)، کربن فعال گرانولی Boehmite (Vivek Narayanan and Ganesan, 2009)، (Granados-Correa and Jimenez-Becerril, 2009)، Pomace (Malkoc, et al., 2006)، کربن فعال و جاذب‌های ارزان‌قیمت (Mohan and Pittman, 2006)، کربن زائدات کشاورزی (Bansal, et al., 2009) و زائدات بیولوژیکی و جاذب‌های ارزان‌قیمت (Sharma and Forster, 1994; Sumathi, et al., 2005) را نام برد. در جدول ۱ به فهرستی از جاذب‌های ارزان‌قیمت و درصد حذف فلز کروم با استفاده از این جاذب‌ها اشاره شده است.

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در جهت استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت منطقه‌ای از جمله خاکستر، زغال‌سنگ، جرم بیولوژیکی و محصولات جانبی کشاورزی برای توسعه روش‌های حذف مقرون به صرفه منتشر شده است، اما این تحقیقات هنوز برای پوشش مشکل کروم کافی نیست و به تحقیقات بیشتری با استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت منطقه‌ای در دسترس و ارزان برای حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی نیاز است (Agarwal, et al., 2006).

آب شود. مطابق اندازه‌گیری‌های صورت گرفته از مقدار کروم چاه‌های آب شرب شبکه توزیع آب شهری بیرجند، مقدار کروم بیش از حد مجاز بوده است (غلظت بیش از ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر). از آنجا که در نزدیکی این منابع تأمین‌کننده آب، کارخانه‌ای که بتواند در افزایش مقدار کروم در آب نقشی داشته باشد، نیست و زمین‌های کشاورزی اطراف چنین مشکلی را به وجود نمی‌آورند، منشأ عناصر سنگین در دشت و شهر بیرجند متعلق به کرتاسه، که افیولیت‌ها و آمیزه‌های رنگین را شامل می‌شود، است، بنابراین آلودگی کروم آب بیرجند منشأ زمین‌شناسی دارد (شهریاری و همکاران، ۱۳۸۹). این آلاینده در منابع آب ممکن است به صورت کروم سه‌ظرفیتی و شش‌ظرفیتی یافت شود (Selvi, et al., 2001). کروم سه‌ظرفیتی به‌منزله عنصری ضروری برای بدن انسان، بسیار پایدار است و سمیت کمتری از کروم شش‌ظرفیتی دارد و کمتر در آب حل می‌شود (Di Natale, et al., 2007). به دلیل اینکه کروم شش‌ظرفیتی از سوی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان و از سوی EPA در گروه مواد سرطان‌زا طبقه‌بندی شده، به آن توجه خاصی شده است (Levankumar, et al., 2009). حداکثر غلظت مجاز برای تخلیه محلول‌های کرومی به داخل آب‌های سطحی زمین ۰/۱ mg/L و برای آب‌های آشامیدنی ۰/۰۵ mg/L است (Dubey and Gopal, 2007). چنانکه کروم از طریق بدن انسان جذب شود، خاصیت تجمع‌ی دارد و می‌تواند در غلظت‌های مشخصی آسیب‌های جدی به بدن انسان وارد کند، به طوری که اگر غلظت در بدن به ۰/۱ mg/L از وزن بدن انسان برسد می‌تواند سبب مرگ شود (Schneider, et al., 2007). با توجه به اینکه مقدار کروم آب بیرجند بیشتر از حد مجاز است و این فلز سنگین هم از طریق سیستم گوارش و هم پوست قابل جذب به بدن انسان است و سبب ایجاد بیماری‌های خاص خصوصاً سرطان می‌شود، ضروری به نظر می‌رسد که مطالعات وسیع‌تری در زمینه رفع این مشکل صورت گیرد (شهریاری و همکاران، ۱۳۸۹). بنابراین، حذف کروم شش‌ظرفیتی از فاضلاب‌ها قبل از

جدول ۱. فهرستی از جاذب‌های ارزان قیمت

مرجع	ظرفیت ماکسیمم (میلی گرم بر گرم)	نوع جاذب
Babel and Agustiono (2004)	۲/۶۷۸	خاکستر پوسته نارگیل
سمرقندی و همکاران (۱۳۸۸)	۶/۵	زیست توده‌های گیاهی
Venogpal and Mhanty (2011)	۱۷/۸۶	خاک اره اصلاح شده درخت راجی
Sang Wang (2010)	۲۴/۵	علف هرز
فدایی و همکاران (۱۳۹۰)	۵۵/۰۶	روزنامه
نگارندگان	۶۶/۱	کربن هسته سنجد
	۶۲	کربن هسته عناب
	۲۳/۹۲	ریشه زرشک

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. منطقه مورد مطالعه

شهرستان بیرجند با وسعت ۳۱۷۰۴ کیلومتر مربع در شرق ایران قرار دارد. این شهرستان به علت کمی نزولات جوی، فاقد رودخانه دائمی است و رودخانه‌ها عموماً فصلی و اتفاقی‌اند. منطقه بیرجند که در شمال به کوه‌های شکرآب و از شرق به کوه‌های مؤمن‌آباد و از جنوب به رشته‌کوه باگران و از ناحیه غرب به ارتفاعات دشت کویر محدود می‌شود، از نظر زمین‌شناسی عمدتاً شامل تشکیلات افیولیتی، اوئولیتی و آمونیتی اواخر دوران اول و دوران‌های دوم و سوم زمین‌شناسی است، سنگ‌های آذرین بازیک و حد واسط همراه رسوبات عمدتاً فلیشی و آهکی به صورت یک آمیزه رنگی منطقه را احاطه کرده‌اند. وضعیت خاص منطقه سبب تشکیل کانسارهای متعدد شده است که عمدتاً شامل: مس، منیزیت، آزیست و سنگ‌های ساختمانی است (شهریاری و همکاران، ۱۳۸۹). بهره‌برداری از آب‌های زیرزمینی در این ناحیه به صورت قنات، چاه عمیق و نیمه‌عمیق است. با توجه به اینکه میزان کروم آب بیرجند ۰/۷ میلی‌گرم بر لیتر (شهریاری و همکاران، ۱۳۸۹) و این تقریباً ۱۴ برابر حالت استاندارد (۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر) است و با توجه به اهمیت لزوم حذف کروم از آب این منطقه و نظر به اینکه جاذب طبیعی بومی منطقه خراسان جنوبی است، در این بخش به معرفی این منطقه اقدام کرده‌ایم.

فرایند جذب آلاینده‌های فلزی ممکن است با استفاده از جاذب‌های متعدد انجام شود، اما جاذب‌های طبیعی نظیر زایعات بیولوژیکی، برگ‌ها، ریشه‌های گیاهان و میکروآلگ‌ها مزیت‌های متعددی دارند که از جمله می‌توان به هزینه کم و بهره‌برداری آسان نسبت به سایر فرآورده‌ها اشاره کرد (Zimmermann, et al., 2010). این ضایعات کم‌ارزش، به مقدار فراوان در استان خراسان جنوبی و بیرجند در دسترس‌اند و به طور طبیعی میل ترکیبی قوی با فلزات سنگین دارند.

همچنین، با توجه به اینکه سهم عمده زرشک تولیدی در کشور مربوط به استان خراسان جنوبی است و با در نظر گرفتن پتانسیل این محصول در استان و در دسترس بودن آن و به دلیل اینکه این گیاه مقاوم به کم‌آبی است و هر ساله ریشه‌های فراوانی برای جذب آب تولید می‌کند و عموماً در سال‌های بعد این ریشه‌ها از بین می‌روند و ریشه جدید تولید می‌شود که حدود 1/3 کل وزن فیزیولوژیک گیاه زرشک به ریشه آن اختصاص دارد، علاوه بر این به دلیل دارا بودن هزینه کم (۵۰۰۰ ریال به ازای هر کیلوگرم)، می‌توان از آن به‌منزله یک منبع قرضه جاذب منطقه‌ای استفاده کرد. لذا هدف از این تحقیق بررسی امکان استفاده از ریشه زرشک به‌منزله جاذب طبیعی و ارزان قیمت در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی در نظر گرفته شد.

۲.۲. تهیه جاذب

پس از تهیه ریشه درختچه زرشک از مزارع شهرستان بیرجند، ابتدا برای برطرف کردن گرد و غبار و دیگر ذرات، ریشه با آب مقطر به طور کامل شسته و در دستگاه آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به وزن ثابت خشک می‌شود، سپس در دسیکاتور قرار می‌گیرد تا رطوبت آن کاملاً گرفته شود. پس از خشک شدن، ریشه زرشک آسیاب و از الک با اندازه ۱۰۰ عبور داده می‌شود. برخی از خصوصیات ریشه زرشک در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. برخی از خصوصیات ریشه زرشک

بافت سلولزی جاذب	٪۹۸
ترکیبات فنولی کل	۱۵۵۱/۸۵ mg/g
قدرت رادیکال گیرندگی	۱۰۴۶/۳۸ mg/g
بربرین	۱/۸۵ mg/g
بربامین	۲/۰۷ mg/g

۳.۲. تهیه محلول یون فلزی

محلول استوک کروم شش ظرفیتی (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) استفاده شده در این مطالعه به وسیله اختلاط نمک دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) (ساخت کارخانه Merk آلمان) با آب مقطر تهیه شد. سپس، محلول‌های استاندارد تعیین شده برای آزمایش‌ها با استفاده از رقیق‌کرده محلول استوک تهیه شدند. در کلیه آزمایش‌ها pH اولیه محلول با استفاده از HNO_3 و NaOH تنظیم و pH محلول در هر مرحله با استفاده از دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد.

۴.۲. آزمایش‌های جذب ناپیوسته

کلیه آزمایش‌های جذب ناپیوسته، روی شیکر مکانیکی با سرعت متوسط ۲۰۰ دور در دقیقه درون ارلن مایر با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. آزمایش اول برای بررسی تأثیر pH اولیه محلول در میزان جذب انجام شد. pH اولیه محلول‌های کروم روی مقادیر ۱/۵ - ۹ با استفاده از

محلول‌های اسید نیتریک و سود تنظیم شد. سپس، ۰/۱ گرم پودر ریشه زرشک به محلول افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه درون شیکر قرار داده شد. آزمایش دوم به منظور تعیین تأثیر زمان در روند حذف اختصاص یافت. محلول کروم با غلظت ۵۰ (میلی‌گرم بر لیتر) به میزان ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه و به جاذب به مقدار ۰/۱ گرم به آن افزوده (pH=۱/۵) و به مدت ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه در درون دستگاه شیکر قرار داده شد. آزمایش سوم مربوط به بررسی تأثیر میزان وزن جاذب بود. پودر ریشه زرشک در مقادیر مختلف ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵ و ۱ گرم به ظروف حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر کروم با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر افزوده و به مدت ۹۰ دقیقه درون شیکر با میزان دور ۲۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. آزمایش چهارم مربوط به بررسی ایزوترم‌های جذب و تأثیر غلظت اولیه کروم در روند حذف بود. محلول کروم با غلظت‌های مختلف ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و روند آزمایش‌های قبلی پیش گرفته شد. در نهایت تأثیر افزایش دما در مقادیر ۲۲ - ۵۰ درجه سانتی‌گراد روی میزان حذف کروم بررسی شد. pH اولیه این محلول‌ها روی بهترین نتیجه آزمایش اول تنظیم شد. در فواصل زمانی مشخص از محلول‌ها نمونه‌گیری شد و نمونه‌ها از طریق صافی واتمن صاف شدند. برای تعیین غلظت محلول‌های صاف شده از دستگاه جذب اتمی Analytikjena (ContraAA-700) استفاده شد. تمام آزمایش‌ها با دو بار تکرار انجام شدند.

مقدار ماده جذب‌شونده به ازای واحد جرم جاذب با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد (Umpuch, et al., 2011):

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

که در آن q_e غلظت ماده جذب‌شونده در فاز جامد بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه ماده جذب‌شونده در محلول (mg/l)، C_e غلظت نهایی ماده جذب‌شونده بعد از برقراری تعادل (mg/l)، V حجم محلول (لیتر) و m جرم جاذب بر حسب گرم است. برای محاسبه کارایی حذف (Re٪)، از معادله ۲ استفاده شد:

۶.۲. سینتیک جذب

یکی از روش‌های تحلیل واکنش جذب، استفاده از معادلات سینتیک جذب است که پرکاربردترین این مدل‌ها، مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم و شبه درجه اول اصلاح شده است. معادله سینتیک شبه درجه یک عموماً به صورت معادله ۷ ارائه می‌شود (Azizian, 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

q_t و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t و K_1 ضریب سرعت است. با انتگرال‌گیری از این معادله، معادله ۸ حاصل می‌شود.

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (8)$$

از رسم نمودار $\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$ در مقابل t ، K_1 به دست می‌آید.

معادله شبه درجه دوم بر پایه این فرضیه است که جذب بیولوژیکی از مکانیسم درجه دوم تبعیت می‌کند، یعنی اینکه نرخ به کارگیری سایت‌های جذب‌کننده، متناسب با تعداد سایت‌های به کار گرفته شده با توان دوم است. سینتیک جذب شبه درجه دو عموماً به صورت معادله ۹ بیان می‌شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

با انتگرال‌گیری از معادله بالا و نوآرایی آن رابطه خطی زیر حاصل می‌شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

از رسم $\frac{t}{q_t}$ در مقابل $q_e t$ ، K_2 محاسبه می‌شود.

۷.۲. سینتیک جذب شبه درجه یک اصلاح شده

سینتیک جذب شبه درجه یک اصلاح شده عموماً به صورت معادله ۱۱ بیان می‌شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_m \left(\frac{q_e}{q_t}\right) (q_e - q_t) \quad (11)$$

که با انتگرال‌گیری از معادله ۱۱، معادله خطی زیر حاصل می‌شود:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) + \frac{q_t}{q_e} = -K_m t \quad (12)$$

$$Re\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

۵.۲. ایزوترم‌های جذب

امروزه برای توصیف رفتار جاذب، معادلات و ایزوترم‌های مختلفی توسعه یافته است. به منظور تعیین ایزوترم‌های جذب از شکل خطی مدل‌های ایزوترمی لانگمیر^۱، فروندلیچ^۲ و تمکین^۳ استفاده شد. شکل خطی مدل لانگمیر با استفاده از معادله ۳ بیان می‌شود (Weber, 1972):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3)$$

با ترسیم C_e/q_e (روی محور Y) نسبت به غلظت در نقطه تعادل یعنی C_e (روی محور X)، خط راستی حاصل خواهد شد که دارای شیب $1/q_0$ و عرض از مبدأ $\frac{1}{q_0 b}$ است (Weber, 1972). شاخص بدون بعد (R_L) نیز برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمیر به کار برده و به صورت معادله ۴ بیان می‌شود (Rao, et al., 2002):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

که C_0 غلظت اولیه محلول و b ثابت لانگمیر است. اگر مقدار $R_L > 1$ باشد، استفاده از مدل نامناسب، اگر $R_L = 1$ باشد، استفاده از حالت خطی مدل مناسب، اگر $0 < R_L < 1$ باشد، مدل مناسب و اگر $R_L = 0$ باشد، مدل ناکارآمد است. شکل خطی رابطه فروندلیچ با استفاده از معادله ۵ بیان می‌شود:

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (5)$$

نمودار خطی $\log q_e$ برحسب $\log C_e$ کاربرد ایزوترم جذب لانگمیر را نشان می‌دهد که در اینجا K_f و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ به ترتیب مربوط به ظرفیت و شدت جذب‌بند.

شکل خطی مدل تمکین با استفاده از معادله ۶ بیان می‌شود (Moussavi and Khosravi, 2010):

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (6)$$

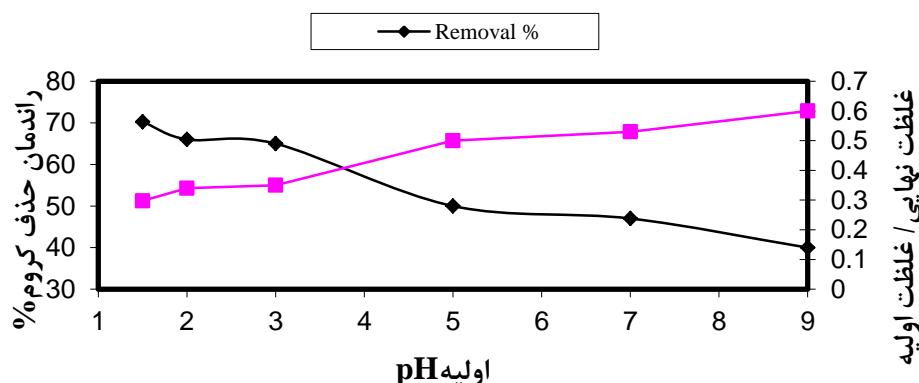
که A و B ثابت‌های ایزوترم تمکین‌اند.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. اثر pH در میزان جذب

شد که به اتصال مولکول‌های $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ به سطوح ریشه زرشک منجر می‌شود (Park, et al., 2005). نتایج تحقیقات تقی‌زاده و همکاران (۱۳۹۱) مؤید این مطلب است که بالاترین میزان جذب کروم از طریق جاذب‌ها در pH پایین‌تر، کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی بیشتر است و در pH بالاتر، جذب کروم به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. این محققان نشان دادند که بیشترین حذف کروم در pH برابر ۱/۵ اتفاق افتاده و پس از آن، بازده حذف تا pH برابر ۳ به سرعت کاهش یافته و به پایداری نسبی رسیده است.

نتایج مربوط به اثر افزایش pH اولیه در مقدار جذب فلز کروم شش‌ظرفیتی از طریق ریشه زرشک در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق شکل، در زمان تماس ثابت (۱۰ دقیقه) و غلظت و حجم ثابت (غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر) از پساب، مقدار ماده جاذب ۰/۱ گرم، با افزایش مقدار pH، درصد جذب فلز کروم کاهش می‌یابد، به طوری که بیشترین درصد جذب در pH برابر ۱/۵ مشاهده شد. این پدیده ممکن است به این دلیل باشد که در pHهای پایین، سطوح ریشه زرشک از طریق مقادیر بالایی از یون‌های هیدرونیوم (H^+) احاطه خواهد

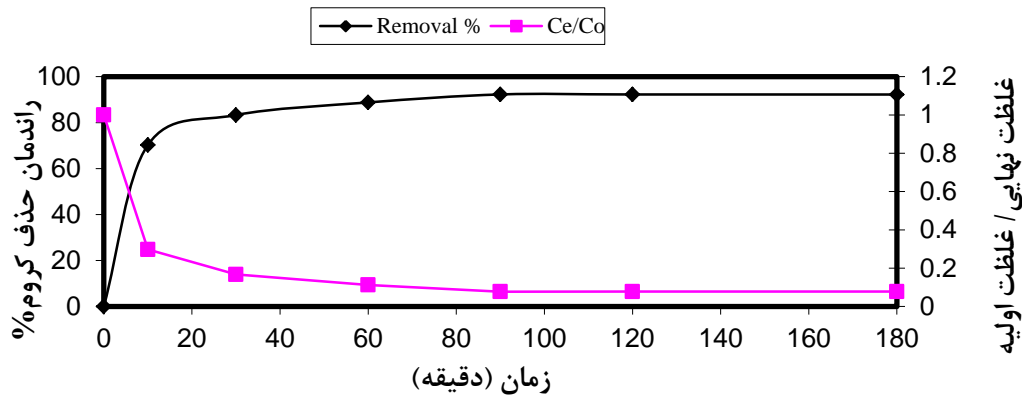


شکل ۱. تأثیر تغییرات pH در کارایی حذف (غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار ماده جاذب ۰/۱ گرم، زمان تماس ۱۰ دقیقه، دما ۲۲ درجه سانتی‌گراد)

دقیقه ادامه می‌یابد و از این زمان به بعد به تعادل می‌رسد. بنابراین، جذب زیستی فلزات شامل دو مرحله است: یک مرحله سریع اولیه که بخش زیادی از جذب فلزات را به خود اختصاص می‌دهد، مرحله دوم، مرحله کند ثانویه که در جذب قسمت تقریباً کوچکی مشارکت می‌کند و مشارکت آن در کل جذب زیستی فلزات معنی‌دار نیست. این کاهش سریع اولیه در میزان غلظت فلزات می‌تواند ناشی از فعل و انفعالات با گروه‌های کارکردی که بر سطح سلول مستقرند، باشد. در مرحله ثانویه روند کند کاهش ناشی از تجمع درون‌سلولی است (Liu, et al., 2006).

۲.۳. اثر زمان تماس در میزان جذب

تأثیر زمان تماس روی کارایی حذف با تغییر در زمان از ۱۰ به ۱۸۰ دقیقه در pH=۱/۵، مقدار ماده جاذب ۰/۱ گرم و غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شد. شکل ۲ نشان‌دهنده تأثیر زمان تماس روی کارایی حذف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۱۸۰ دقیقه، کارایی حذف از حدود ۷۰ به ۹۲ درصد افزایش می‌یابد. مطابق شکل، بیشترین میزان جذب فلزات و کاهش غلظت در همان ۹۰ دقیقه اتفاق افتاده است. این کاهش غلظت تا ۹۰



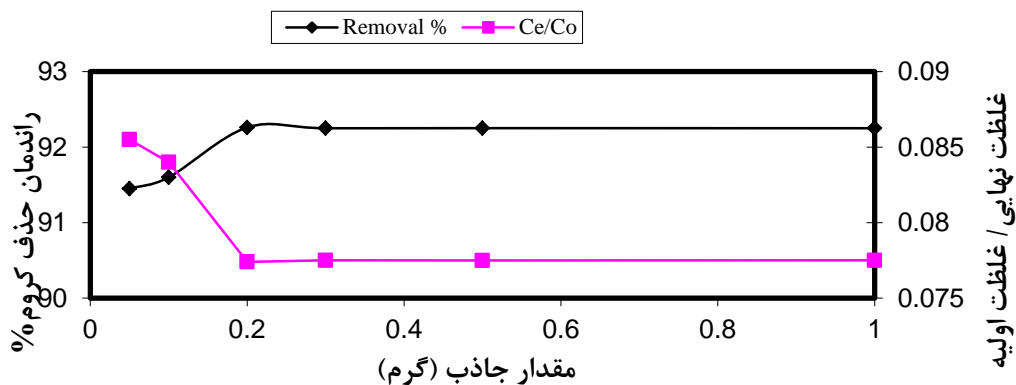
شکل ۲. تأثیر تغییرات زمان تماس در کارایی حذف (pH=۱/۵، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار ماده جاذب ۰/۱ گرم، دما ۲۲ درجه سانتی گراد)

جاذب از ۰/۰۵ به ۰/۲ گرم، بازده جذب از ۹۱/۴۵ به ۹۲/۲۶ درصد افزایش می یابد و بعد از ۰/۲ گرم تغییری در میزان جذب مشاهده نمی شود، زیرا با افزایش مقدار جاذب، سطح تماس ذرات جاذب نیز افزایش می یابد و گروه های $Cr_2O_7^{2-}$ بیشتری امکان نشست بر سطح جاذب را دارند و در نتیجه میزان جذب نیز افزایش خواهد یافت (Park, et al., 2005). نتایج غنی زاده و همکاران (۱۳۹۲) مؤید این مطلب است که با افزایش مقدار جاذب تا حد معینی میزان حذف کروم افزایش می یابد و بعد از آن به مقدار ثابتی می رسد و دلیل آن افزایش سایت های فعال در دسترس و مساحت سطح بیشتر است (غنی زاده و همکاران، ۱۳۹۲).

مرور منابع مؤید این مطلب است که با استفاده از دور ریز پنبه، ساقه و برگ زرشک، ساقه برنج، پودر گل گیاه تلخه و خاکستر استخوان میزان حذف کروم با بالا رفتن زمان افزایش می یابد (قانعیان و همکاران، ۱۳۹۱؛ غنی زاده و همکاران، ۱۳۹۲؛ Guo, et al, 2002).

۳.۳ اثر مقدار ماده جاذب در میزان جذب

تأثیر مقدار ماده جاذب روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در مقدار ماده جاذب ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵ و ۱ گرم و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در زمان تعادل ۹۰ دقیقه بررسی شد. مشاهده شد که کارایی حذف با افزایش مقدار ماده جاذب افزایش می یابد. به طوری که با افزایش مقدار



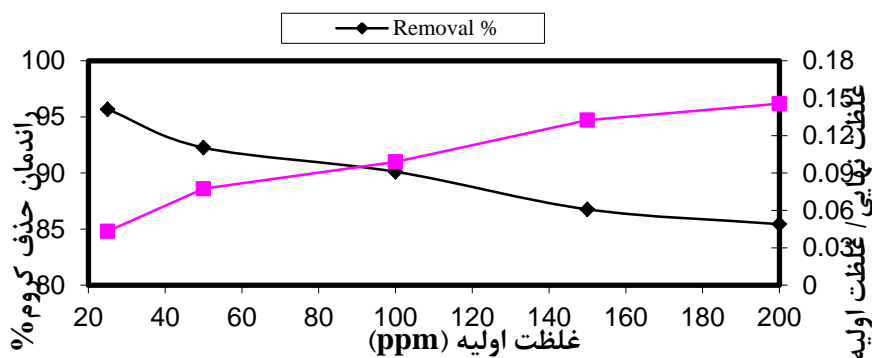
شکل ۳. تأثیر مقدار جاذب در کارایی حذف (pH=۱/۵، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه، دما ۲۲ درجه سانتی گراد)

۴.۳. اثر غلظت در میزان جذب

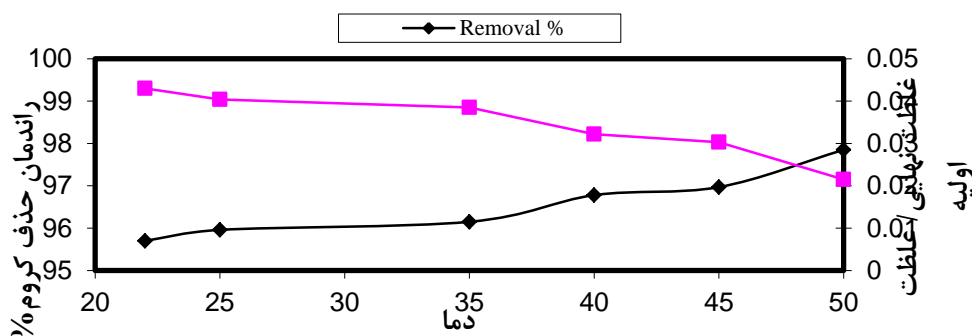
تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی روی کارایی حذف با تغییر در غلظت کروم شش ظرفیتی (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) در $pH=1/5$ و مقدار ماده جاذب ۰/۲ گرم در زمان تعادل ۹۰ دقیقه بررسی شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش می یابد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از ۲۵ به ۲۰۰، کارایی حذف از ۹۵/۶۸ به ۸۵/۴۴ درصد کاهش می یابد. نتایج تحقیقات گوپتا و موهاپاترا، راجی و همکاران مؤید این مطلب است که هرچه غلظت یون کروم در پساب بیشتر باشد، زمان لازم برای حذف کامل آن ها از پساب نیز بیشتر خواهد شد که دلیل آن کاهش یافتن مکان های فعال موجود بر سطوح ریشه زرشک و اشباع شدن آن هاست. در غلظت های اولیه پایین مکان های جذب کافی برای جذب یون کروم وجود دارد (Raji, et al., 1997; Gupta and Mohapatra, 2003).

۵.۳. اثر تغییر دما در میزان جذب

اثر افزایش دمای واکنش در غلظت ثابت ۲۵ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۲ گرم و در pH برابر ۱/۵ آزمایش شد، به طوری که با افزایش دمای واکنش، درصد حذف کروم افزایش یافت. علاوه بر این، با افزایش دما، زمان حذف کامل یون کروم از پساب از طریق ذرات ریشه زرشک نیز کاهش قابل توجهی یافت. مطابق شکل ۵ با افزایش دمای واکنش از ۲۲ به ۵۰ درجه سانتی گراد، درصد حذف از ۹۵/۷ به ۹۷/۸۵ درصد افزایش یافت که این امر نشان دهنده این واقعیت بود که فرایند جذب فلز کروم از طریق ذرات ریشه زرشک یک فرایند گرماگیر است. مطالعات Gao و همکاران (۲۰۰۸) نشان داد که افزایش دما می تواند به افزایش میزان جذب و کاهش زمان جذب منجر شود (Gao, et al., 2008). تحقیقات پرویزی مساعد و همکاران نیز مؤید این مطلب است که با افزایش دما، میزان جذب نیز افزایش می یابد (پرویزی مساعد و همکاران، ۱۳۹۱).



شکل ۴. تأثیر غلظت در کارایی حذف ($pH=1/5$ ، وزن جاذب ۰/۲ گرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه، دما ۲۲ درجه سانتی گراد)

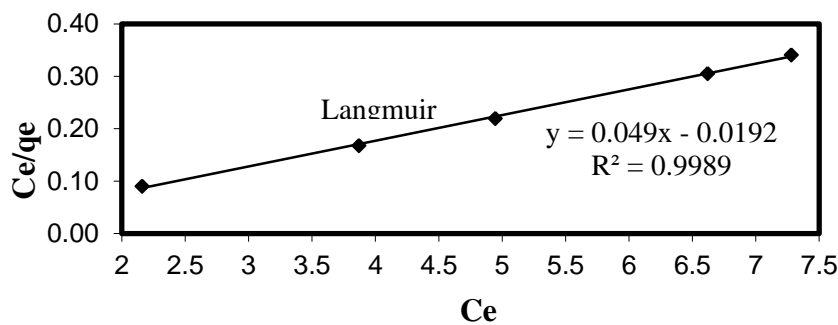


شکل ۵. تأثیر تغییر دما در کارایی حذف ($pH=1/5$ ، وزن جاذب ۰/۲ گرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه، غلظت کروم ۲۵ میلی گرم بر لیتر)

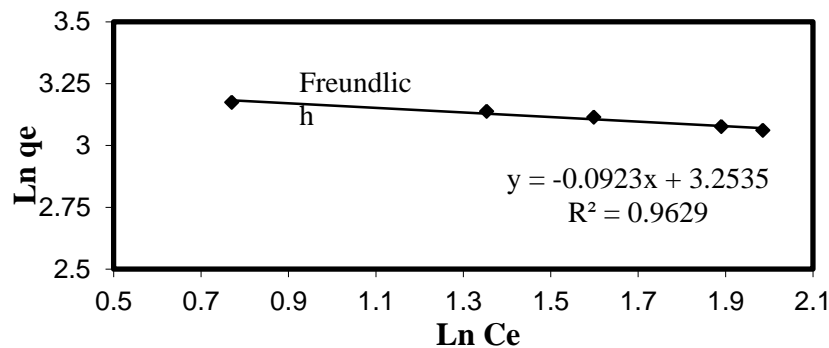
۳ بیان شده است. مقایسه ضریب تعیین به دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از ایزوترم‌ها، می‌تواند به منزله معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های آزمایش و ایزوترم‌های مذکور باشد، لذا همان‌طور که در جدول نیز مشاهده می‌شود ایزوترم لانگمیر نسبت به دو ایزوترم دیگر مطابقت بیشتری دارد. شکل ۶ نمودار خطی مدل‌های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین را نشان می‌دهد.

۶.۳. تعیین ایزوترم‌های جذب

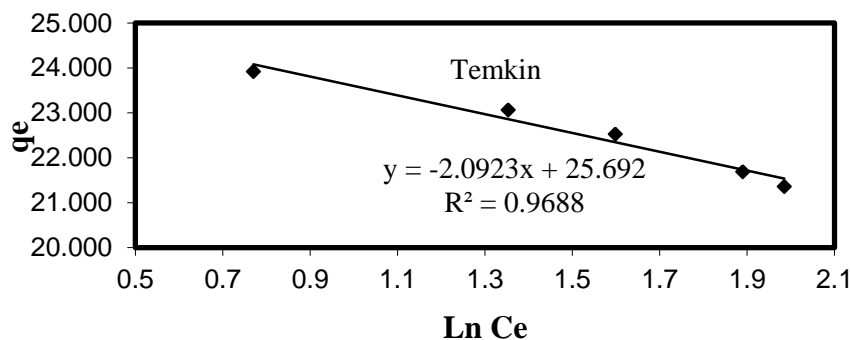
در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها روی جاذب‌های مختلف، تعیین ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جاذب استفاده شده از مهم‌ترین مشخصه‌هایی است که باید به آن توجه شود. با استفاده از نتایج آزمایش‌ها، محاسبات لازم برای مدل‌های خطی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین انجام شد و مقدار ضریب تعیین برای هر یک از ایزوترم‌ها در جدول



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶. نمودار خطی مدل‌های ایزوترم (الف) Langmuir، (ب) Freundlich و (ج) Temkin برای جذب کروم از طریق جاذب

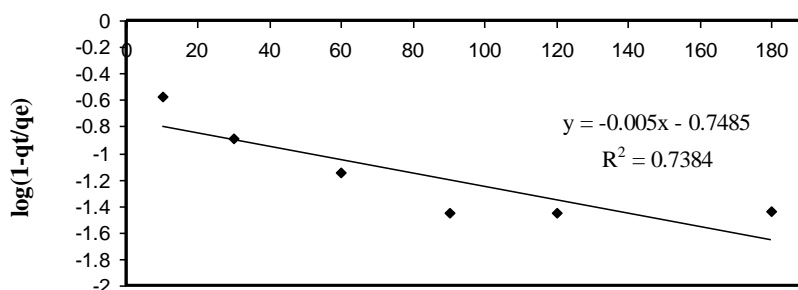
جدول ۳. مقایسه ایزوترم‌های Freundlich, Langmuir و Temkin برای جذب کروم از طریق جاذب

Langmuir			Freundlich			Temkin		
q_0	b	R^2	$1/n$	K_f	R^2	A	B	R^2
۲۰/۴۱	۲/۵۶	۰/۹۹۹	۰/۰۹۲	۲۵/۷	۰/۹۶۳	۲۱۷۵۰۹/۹۸	۲/۰۹	۰/۹۶۹

۷.۳. مدل سازی سینتیکی جذب

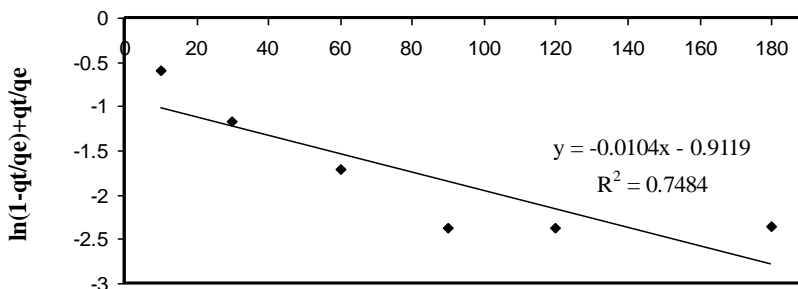
اصلاح شده بررسی شد. مدل سازی جذب سطحی کروم روی جاذب تهیه شده با استفاده از معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم و شبه درجه اول اصلاح شده در شکل ۷ نشان داده شده است.

برای درک دینامیک واکنش های جذب کروم از طریق جاذب، باید اطلاعات حاصل از سینتیک جذب را بررسی کرد. در این مطالعه، سینتیک جذب با مدل های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو و شبه درجه یک



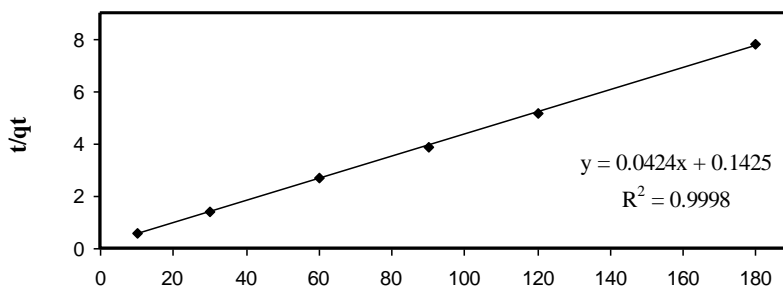
Time (min)

(الف)



Time (min)

(ب)



Time (min)

(ج)

شکل ۷. مدل سازی سینتیک جذب کروم (الف) شبه درجه اول، (ب) شبه درجه دوم و (ج) شبه درجه اول اصلاح شده

جاذب ریشه زرشک از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند. همچنین، با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه درجه یک اصلاح شده پیروی می‌کند.

امروزه بسیاری از محققان درصدد یافتن روش‌های ارزان‌تر و مناسب به منظور تصفیه پساب‌های صنعتی‌اند تا جایگزین روش‌های پرهزینه تصفیه پساب همچون ترسیب شیمیایی، روش‌های تبادل یونی، جداسازی غشایی، اسمز معکوس، استخراج حلالی و سایر روش‌های معمول شود. لذا با توجه به نتایج می‌توان چنین گفت که ریشه زرشک می‌تواند به‌منزله جاذب خوب برای حذف فلز کروم عمل کند.

یادداشت‌ها

1. Langmuir
2. Freundlich
3. Temkin

زمان تماس ذرات جاذب با محلول حاوی یون کروم درصد جذب افزایش می‌یابد و هرچه غلظت کروم در محیط واکنش بیشتر باشد مدت زمان رسیدن به حالت تعادل نیز افزایش می‌یابد و در مدت زمان ۹۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد. مطالعات پیلای و همکاران (۲۰۰۹) در خصوص استفاده از نانوتیوب‌های کربنی روی حذف کروم شش ظرفیتی و موهان و همکاران (۲۰۱۱) در خصوص استفاده از چوب بلوط و زغال پوسته بلوط برای حذف کروم شش ظرفیتی افزایش بازده حذف با افزایش زمان ماند را تأیید می‌کنند (Pillay, et al., 2009; Mohan, et al., 2011). با افزایش دمای واکنش، درصد جذب فلز کروم افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب بود. همچنین، مشخص شد که با افزایش مقدار ماده جاذب به دلیل افزایش سطح تماس جاذب، درصد حذف کروم از پساب نیز افزایش می‌یابد.

با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرایند جذب کروم شش ظرفیتی روی

منابع

- پرویزی مساعده، ح.، سبحان اردکانی، س.، حمیدیان، ا. م. ۱۳۹۱. «حذف فلزات سنگین Cr(VI) و Zn(II) از پساب توسط پوسته برنج»، نشریه محیط‌زیست طبیعی، مجله منابع طبیعی ایران، دوره ۶۵، شماره ۳، ۳۱۵-۳۲۷.
- تقی‌زاده، ع.ا.، خدادادی، م.، شهریاری، ط.، دری، ح.، زعفرانیه، م.، خسروی، ر. ۱۳۹۱. مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، شماره ۲، صص ۱۷۳ تا ۱۸۰.
- سمرقندی، م.، ر.، عزیزیان، س.، شیرزاد سببانی، م.، ۱۳۸۸. «حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از خاک اره اصلاح‌شده درخت راجی»، مطالعه تعادلی و سینتیکی، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، دوره شانزدهم، شماره ۴، صص ۶۱-۶۷.
- شهریاری، ط.، معاشری، ن.، شریف‌زاده، غ. ۱۳۸۹. «غلظت کروم و مس در آب‌های زیرزمینی و شبکه توزیع آب آشامیدنی شهر بیرجند در سال ۱۳۸۸-۱۳۸۹»، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، صص ۶۲-۶۷.
- غنی‌زاده، ق.، قانعیان، م. ت.، عسگری، ق. ۱۳۹۲. «کاربرد جاذب خاکستر استخوان در تصفیه آب‌های آلوده با کروم شش ظرفیتی»، مجله دانشگاه علوم پزشکی قم، شماره ۲، صص ۷-۱۶.
- فدایی، ا.، پورخباز، ع.، ر.، نبی بیده‌ندی، غ.، ر.، امیری، م. ج.، جمشیدی، ا.، و الهی، ه. ۱۳۹۰. «حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی به وسیله کربن هسته سنجد و عناب و مقایسه آن با کربن فعال گرانولی»، فصلنامه محیط‌شناسی، شماره ۶۷: ۴۹-۵۴.

قانعیان، م. ت.، احرامپوش م. ح.، دهوری، م.، جمشیدی، ب.، امراللهی، م. ۱۳۹۱. فصلنامه علمی پژوهشی دانشکده بهداشت یزد، شماره ۲، صص ۱۹-۲۸.

Agarwal, GS., Bhuptawat, HK. and Chaudhari, S. 2006. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds, *Bioresource Technology*, 97: 949-56.

Azizian, S. 2004. Kinetics models of sorption: a theoretical study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276: 47-52.

Alvarez, P., Blanco, C. and Granda, M. 2006. The adsorption of Chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues, *Journal of Hazardous Materials*, 144: 400-405.

Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C. and Karatas, M. 2006. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141:77-85.

Bansal, M., Singh, D. and Garg, VK. 2009. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 171: 83-92.

Babel, S., and Agustiono Kurniawan, T., 2004. Cr(VI) removal from Synthetic Waste Water using coconut shell Charcoal and commercial activated carbon modified. *Chemosphere*. 54: 951-967.

Choi, HD., Cho, JM., Baek, K., Yang, JS. and Lee, JY. 2009. Influence of Cationic Surfactant on Adsorption of Cr (VI) Onto Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3):1565-1568.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mer'eb, M. 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6: 533-40.

Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A. and Musmarra, D. 2007. Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, *Journal of Hazardous Materials*, 145: 381-90.

Dubey, SP., and Gopal, K. 2007. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 145: 465-70.

Gao, H., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Xia, W., 2008. Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-Rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 150:446-452.

Guo, Y., Qi, J., Yang, Sh, K., Wang, Z., and Xu, H., 2002. Adsorption of Cr (VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Materials Chemistry and Physics*, 78: 132-137

Gupta, VK., Rastogi, A. and Nayak, A. 2010. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342:135-41.

Gupta, R., and Mohapatra, H. 2003. Microbial biomass: An economical alternative for removal of heavy metals from waste water, *Indian Journal of Experimental Biology*, 41: 945-966.

Gupta, S. & Babu, BV. 2008. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150:352- 365.

Granados-Correa, F., and Jimenez-Becerril, J. 2009. Chromium (VI) adsorption on boehmite, *Journal of Hazardous Materials*, 162:1178-84.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, LR. 2005. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasiliensis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 124: 192-9.

Klimaviciute, R., Bendoraitiene, J., Rutkaite, R. and Zemaitaitis, A. 2010. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross-linked starches of different botanic origins, *Journal of Hazardous Materials*, 181: 624-32.

Levankumar, L., Muthukumar, V. and Gobinath, MB. 2009. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by Ocimum americanum L, seed pods, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 709-13.

Liu, Y.-g., Fan, T., Zeng, G.-m., Li, X., Tong, Q., Ye, F., Zhou, M., Xu, W.-h. and Huang, Y.-e. 2006. Removal of Cadmium and Zinc ions from aqueous solution by living *Aspergillus niger*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(3): 681-686.

Malkoc, E., Nuhoglu, Y. and Dundar, M. 2006. Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 138: 142-51.

- Mohan, D., and Pittman, Jr CU. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*,137: 762-811.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, VK., Steele, PH. and Pittman, Jr CU. 2011. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*,188: 319-33.
- Moussavi, G., and Khosravi, R. 2010 Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 183:724–730.
- Pehlivan, E., Altun, T., 2008. Biosorption of chromium ion from aqueous solutions using Walnutm Hzalnut and Almond shell. *Journal or Hazardous Materials*, 155:378-384.
- Park, D., Yun, Y.S. and Park, J.M. 2005. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically treated biomass of *Ecklonia* sp., *Chemosphere*, 60:1356–1364.
- Pillay, K., Cukrowska, EM. and Coville, NJ. 2009. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 166:1067-75.
- Raji, C., Manju, G.N. and Anirudhan, T.S. 1997. Removal of heavy metals ions from water saw dust based activated carbon, *Indian Journal of Engineering and Material Sciences*, 4:254-260.
- Rao, M., Pavwate, A.V. and Bhole, A.G. 2002. Removal of Cr and Ni from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22:821-830.
- Rodrigues, LA., Maschio, LJ., da Silva, RE. and da Silva, ML. 2010. Adsorption of Cr (VI) from Aqueous Solution by Hydrous Zirconium Oxide. *Journal or Hazardous Materials*, 173(1-3):630-636.
- Schneider, RM., Cavalin, CF., Barros, MASD. and Tavares, CRG. 2007. Adsorption of chromium ions in activated carbon, *Chemical Engineering*, 132:355-62.
- Sharma, DC., and Forster, CF. 1994. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents, *Bioresource Technology*,47: 257-64.
- Sumathi, KMS., Mahimairaja, S. and Naidu, R. 2005. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent, *Bioresource Technology*, 96: 309-16.
- Selvi, K., Pattabhi, S. and Kadirvelu, K. 2001. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon. *Bioresource Technology*, 80(1):87-89.
- Umpuch, C., Bunmanan, N., Kueasing, U. and Kaewsan, P. 2011. Adsorption of Lead from synthetic solution using Luffa Charcoal. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 5(9): 11-15.
- Vivek Narayanan, N., and Ganesan, M. 2009. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 575-80.
- Weber, W.J. 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality control*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Yu, LJ., Shukla, SS., Dorris, KL., Shukla, A. and Margrave, JL. 2003. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust., *Journal of Hazardous Materials*, 100: 53-63.
- Zimmermann, AC., Mecabô, A. and Fagundes, T. 2010. Rodrigues CA. Adsorption of Cr(VI) Using Fe-Crosslinked Chitosan Complex (Ch-Fe). *Journal of Hazardous Materials*,179(1-3):192-196.