

A study on Kinetics modeling and isotherms for removal of Cr (VI) from aqueous solution by modified *Cyperus rotundus* Weed biomass

Davoud Balarak

Department of Environmental Health,
Health Promotion Research Center,
School of Public Health, Zahedan
University of Medical Sciences, Zahedan,
Iran.

Edris Bazrafshan

Department of Environmental Health,
Health Promotion Research Center,
School of Public Health, Zahedan
University of Medical Sciences, Zahedan,
Iran.

Yousef Mahdavi

*Student Research Committee,
Mazandaran University of Medical
Sciences, Sari, Iran. (Corresponding
author). mahdaviyusef@gmail.com

Received: 03 September 2015

Accepted: 07 December 2015

ABSTRACT

Background & objective: Chromium, found in many industrial effluents, is one of most important heavy metal with health and environmental risks. Therefore, the aim of this study is to survey the effect of Cr (VI) removal by using *Cyperus rotundus* Weed biomass.

Material & methods: This empirical study was done in lab scale. The variation of pH, dose of adsorbent, contact time, and concentration of chromium were investigated. The adsorption data was explained by adsorption isotherms and kinetics. The residual concentration was analyzed by spectrophotometer in maximum wavelength of 540 nm.

Results: It was determined that the pH value of 3, contact time of 60 min, adsorbent dosage of 4 g/L and Cr (VI) concentration of 10 mg/L were the optimum conditions for adsorbents. The most Cr (VI) removal efficiency of 99% was obtained for *Cystoseira indica* biomass in optimum conditions. The equilibrium data is best fitted on Langmuir isotherm and the adsorption kinetic model follows pseudo-second model. The maximum capacity of adsorption was 10.12 mg/g.

conclusion: The results revealed that by using Bio-absorption the removal of Cr+6 can be done quickly and effectively.

Keywords: Cr+6, *Cyperus rotundus*, Kinetic Model, Isotherm Model, Adsorption.

► **Citation:** Balarak, D. Bazrafshan, E. Mahdavi, Y. A study on Kinetics modeling and isotherms for removal of Cr (VI) from aqueous solution by modified *Cyperus rotundus* Weed biomass. *Journal of Research in Environmental Health*. Fall 2015;1 (3) : 207-216.

مطالعه ایزوترمی و سینتیکی جذب کروم شش ظرفیتی به وسیله علف هرز اویارسلام ارغوانی (Cyperus rotundus) اصلاح شده از محیط های آبی

چکیده

مقدمه و هدف: کروم از مهم ترین فلزات سنگین به شمار می آید که در بسیاری از فاضلاب های صنعتی پیدا می شود و مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی دارد؛ بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی کارایی بیومس علف هرز اویارسلام ارغوانی در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی است.

مواد و روش ها: این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. تغییرات pH، دز جاذب، زمان تماس و غلظت کروم بر عملکرد جاذب تعیین و ایزوترم ها و سینتیک های جذب بررسی شدند و غلظت باقی مانده با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر آنالیز گردید.

یافته ها: یافته های این تحقیق نشان داد pH معادل ۳، غلظت اولیه کروم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دز جاذب ۴ گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه، به عنوان شرایط بهینه تعیین شدند. میزان حذف کروم شش ظرفیتی در بهترین شرایط ۹۹ درصد بود. نتایج مطالعه، جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سینتیک درجه دو نشان داد و حداکثر ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگمیر $\frac{mg}{g}$ ۱۰/۱۲ به دست آمد.

نتیجه گیری: نتایج به دست آمده از انجام آزمایش ها مشخص کرد که می توان از فرایند جذب زیستی، به عنوان روشی مؤثر و سریع در حذف کروم شش ظرفیتی استفاده نمود.

کلیدواژه ها: کروم (VI)، اویارسلام ارغوانی، مدل سینتیکی، مدل ایزوترمی، جذب سطحی

داود بلارک

عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط - مرکز تحقیقات ارتقای سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

ادریس بذرافشان

عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط - مرکز تحقیقات ارتقای سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

یوسف مهدوی

✱ کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران (نویسنده مسئول).
mahdaviyusef@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۹/۱۶

◀ **استناد:** بلارک، د. بذرافشان، ا. مهدوی، ی. مطالعه ایزوترمی و سینتیکی جذب کروم شش ظرفیتی به وسیله علف هرز اویارسلام ارغوانی (Cyperus rotundus) اصلاح شده از محیط های آبی. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. پاییز ۱۳۹۴؛ ۱(۳): ۲۰۷-۲۱۶.

مقدمه

انتشار فلزات سنگین در محیط زیست که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت همراه است، یکی از مشکلات زیست محیطی در بسیاری از کشورهاست (۱). این فلزات قابل تجزیه زیستی نیستند و تأثیرات سمی آنها در بدن موجودات زنده باقی می ماند (۲، ۳). کروم در فرایندهای صنعتی گوناگونی مانند آبکاری الکتریکی، چرم سازی، نگه دارنده های چوب، تولید رنگ، چاپ و کاغذ، پوشش های پلاستیکی، صنایع نساجی و ... استفاده می شود (۴، ۵).

مقدار بسیاری از فاضلاب های حاوی کروم، از صنایع گوناگون به محیط زیست تخلیه می شوند (۶). کروم در محیط به طور عمده به صورت ۳ و ۶ ظرفیتی موجود است و به سبب تجزیه پذیر نبودن و خواص سرطان زایی و جهش زایی، حیات طبیعی و سلامت عمومی را تهدید می کند و بیماری هایی نظیر درماتیت، احتقان دستگاه تنفسی و سوراخ شدن سپتوم بینی را به وجود می آورد (۷). کروم ۶ ظرفیتی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر سمی تر از کروم ۳ ظرفیتی است (۸، ۹). با توجه به آثار مضر این فلز و خاصیت تجمعی اش در بدن و نیز عدم تجزیه بیولوژیکی آن، حذفش از پساب ها ضروری است (۹). روش های گوناگونی برای جذب فلزات سنگین از پساب های صنعتی به کار رفته اند که از آن جمله، می توان به روش های ترسیب شیمیایی، تعویض یون، جذب سطحی، اسمز معکوس و استخراج با حلال اشاره کرد (۱۰، ۱۱).

با توجه به کارایی و کاربرد آسان، روش جذب سطحی یکی از پرکاربردترین روش ها معرفی شده است (۱۲، ۱۳). در این روش، فلزات سنگین در سطح منافذ جاذب هایی که در واقع ترکیبات حل نشدنی در آب هستند، جذب سطحی می شوند. به طور معمول، فرآیند جذب سطحی روی کربن فعال انجام می شود که ظرفیت و سطح جذب بالایی دارد؛ اما این فرایند هزینه زیادی دارد و برای کاربرد آن به نیروی متخصص نیاز است (۱۴). بنابراین، استفاده از جاذب های ارزان قیمت و طبیعی به جای کربن فعال تجاری،

مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. جاذب های ارزان قیمت جاذب هایی هستند که به فراوانی وجود دارند و در دسترس اند و هزینه آماده سازی آنها نیز بسیار پایین است. امروزه پژوهشگران مختلفی از جاذب های طبیعی از جمله چیتسون، اکسی هیومیلیت، خاکستر فرار، هسته هلو، زیتون، زغال چوب، کاه جو و گندم و خاکاره، برای حذف آلاینده های آلی و غیر آلی استفاده می کنند (۱۵). همچنین در سال های اخیر، استفاده از جاذب گیاهی مانند جاذب آژولا، عدسک آبی، کاه برنج و کلزا و ... برای حذف آلاینده افزایش فراوانی داشته است (۱۶-۱۸).

در این میان، اویارسلام یا آیبارسلام گیاهی است یک ساله که بیشتر در کشتزارهای آبی، به ویژه در شالیزارها وجود دارد (۱۹). اویارسلام ارغوانی جزو مهم ترین علف های هرز رایج و مشکل سازترین آنها در جهان است. مبارزه با این علف هرز بسیار مشکل است. اویارسلام ارغوانی در مزارع برنج گسترش زیادی دارد که با توجه به ویژگی های خاص آن، برای شالیزارها و دیگر محصولاتی که به آب زیاد نیاز دارند، خطر بزرگی به شمار می آید (۲۰، ۲۱)؛ بنابراین، به دلیل داشتن دو اولویت در سال های اخیر نسبت به جاذب های دیگر، باید به استفاده از آن به عنوان جاذب برای جذب آلاینده ها اهمیت بیشتری داده شود. نخست این که آلاینده را از محیط زیست حذف می کند و دوم این که موجب مصرف این گیاه می شود که هر سال خسارت هنگفتی برای کشاورزان در پی دارد.

تاکنون درباره این گیاه و ارتباط آن با حذف آلاینده، مطالعات بسیار کمی صورت گرفته است؛ اما به دلیل داشتن فیبر فراوان، پروتئین، سلیس و گروه های تابعی خاص، فرایند جذب را به صورت مطلوبی امکان پذیر می کند (۲۲، ۲۳)؛ بنابراین با توجه به فراوانی علف هرز اویارسلام ارغوانی، هدف از انجام این تحقیق تعیین کارایی علف هرز اویارسلام ارغوانی در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی و تعیین اثر عوامل مؤثر بر فرآیند، شامل بررسی زمان تماس، pH، غلظت اولیه غلظت ماده

جذب‌شونده و دز جاذب بر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سنتیکی جذب سطحی است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی جاذب: ابتدا ساقه علف هرز اوپارسلام ارغوانی از کانال‌های آبیاری یا مزارع برنج در شمال کشور جمع‌آوری شد و به آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ساری منتقل گردید؛ همچنین، به‌منظور جداسازی مواد زائد چسبیده به آن، با آب شستشو داده شد. ساقه‌های شستشو شده در جلوی آفتاب خشک و با استفاده از آسیاب خرد شدند. سپس به مدت ۲ ساعت در محلول سود ۰/۲ مولار فعال‌سازی شدند و دوباره با آب مقطر دو بار تقطیر، سه بار شستشو داده شدند و در فور در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت خشک گردیدند. در مرحله آخر اندازه بیومس در حد ۱ تا ۲ میلی‌متر الک‌بندی، و برای استفاده آماده گردید. (۲۴) مشخصات جاذب سطح ویژه با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini ۲۳۷۵ شرکت Micromeritics آمریکا و در پژوهشگاه مواد و انرژی تعیین گردید. ویژگی‌های ظاهری بیومس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Pilips انجام شد.

آزمایش‌های جذب: این مطالعه به‌صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. محلول استوک یون کروم (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) استفاده‌شده در این مطالعه، از حل کردن پودر دی‌کرومات پتاسیم (ساخت کارخانه Merck آلمان) در آب دو بار تقطیر تهیه شد. سپس برای ساخت محلول‌های کروم با غلظت‌های گوناگون، از محلول استوک استفاده گردید. مطالعات منابع علمی نشان دادند که مهم‌ترین متغیرهای مؤثر بر جذب، شامل pH محلول، دز جاذب، زمان تماس و غلظت کروم می‌شوند. در این مطالعه، غلظت اولیه کروم در رنج ۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، اثر pH در گستره ۳-۱۰، زمان ماند ۱۰ الی ۱۵۰ دقیقه و دز جاذب در گستره ۱ تا ۸ گرم در لیتر انتخاب شد و در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی گردید.

برای کار در سیستم ناپیوسته، از یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد. در هر بار آزمایش جذب، حجم مشخصی از محلول کروم مورد مطالعه با غلظت معین به داخل ارلن ریخته می‌شد و شرایط مورد نظر تنظیم و دز خاصی از جاذب به آن اضافه می‌گردید. برای اختلاط و تماس مناسب جاذب و کروم، از شیرک با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه استفاده شد. سپس با سانترفیوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه خالص‌سازی انجام گرفت. همه مرحله‌های آزمایش برای پی بردن به خطاهای احتمالی در دو مرحله انجام شد.

اندازه‌گیری کروم: همه غلظت‌های اندازه‌گیری کروم، مطابق با حداکثر طول موج (λ_{max}) اندازه‌گیری شدند که با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری DR۴۰۰۰ برای کروم، ۵۴۰ نانومتر به دست آمد. سنجش غلظت کروم در نمونه‌های استاندارد و مجهول، مطابق با روش‌های استاندارد شماره ۳۵۰۰ برای آزمایش‌های آب و فاضلاب و با استفاده از نشانگر ۱۶۵ دی فنیل کاربازاید انجام شد (۲۵). برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ نرمال HCl یا NaOH استفاده گردید.

معادلات ایزوترمی: به‌منظور بررسی اثر جرم ماده جاذب بر حذف کروم برای استخراج ایزوترم‌های جذب، پس از به دست آوردن زمان تعادل از طریق انجام آزمایش سنتیکی اولیه، امکان انجام آزمایش‌های تعادلی عملیات جذب فراهم خواهد شد. به‌طورمعمول، داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های تعادلی، با عنوان ایزوترم‌های جذب شناخته می‌شوند. این داده‌ها، داده‌های پایه‌ای به‌منظور طراحی سیستم‌های جذب سطحی به شمار می‌آیند. برای این منظور، از برای این منظور از مدل‌های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل‌های لانگمویر و فرنللیخ و تکمین و دوبینین-رادوشویچ استفاده شد. که بیانگر ارتباطات تعادلی غلظت ماده حذف‌شونده بین ماده جاذب و محلول می‌باشند. فرم خطی معادلات مربوط به ایزوترم‌ها و سینتیک‌ها در جدول ۱ و ۲ آمده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های ناپیوسته سنتیک فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین شدند. برای تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف از رابطه زیر استفاده شد. (۲۶)

$$R = \frac{(Co - Ce) \times 100}{Co}$$

جدول ۲. معادلات و فرم خطی سینتیک‌های مورد بررسی (۲۹، ۳۰)

فرم خطی	نوع سینتیک
$\text{Log } (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$	درجه اول کاذب
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	درجه دوم
$q_e = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	ایلوویج
$q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + c$	پخش بین‌ذره‌ای

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

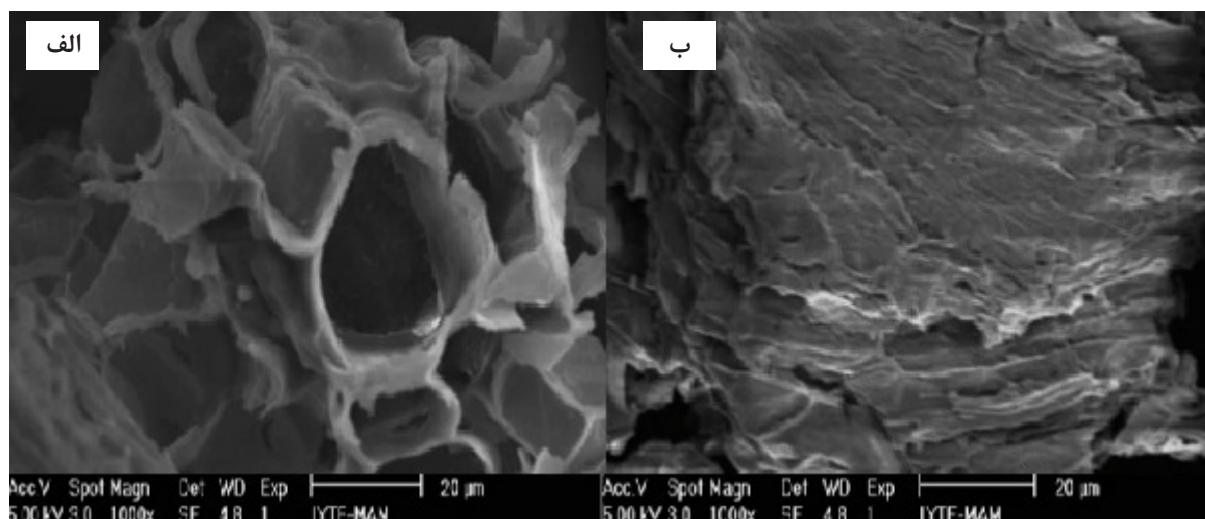
در این رابطه، R راندمان برحسب درصد، q_e ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه کروم برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت کروم در زمان t برحسب میلی‌گرم در لیتر، M جرم جاذب برحسب گرم و V حجم نمونه برحسب لیتر هستند.

جدول ۱. معادلات ایزوترمی (۲۷، ۲۸)

$\frac{q_e}{q_m} = \frac{1}{1 + K_L C_e}$	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	مدل لانگمیر
$\text{Log } \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$		مدل فروندلیخ
$q_e = B_1 \ln(k_f) + B_1 \ln(C_e)$		مدل تکمین
$\ln q_e = \ln q_m - K \epsilon^2$	$E = 1 / (2K)^{1/2}$	دوبینین-رادوشویچ

یافته‌ها

بیومس استفاده‌شده، سطح ویژه ۷۴ مترمربع در هر گرم دارد که این امر نشان‌دهنده سطح خوب برای جذب است. میکروگراف SEM بیومس تولیدی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طوری که در تصاویرهای SEM مشاهده می‌کنید، جاذب‌های تهیه‌شده تخلخل بسیار بالا و سطحی ناهمگن دارند.

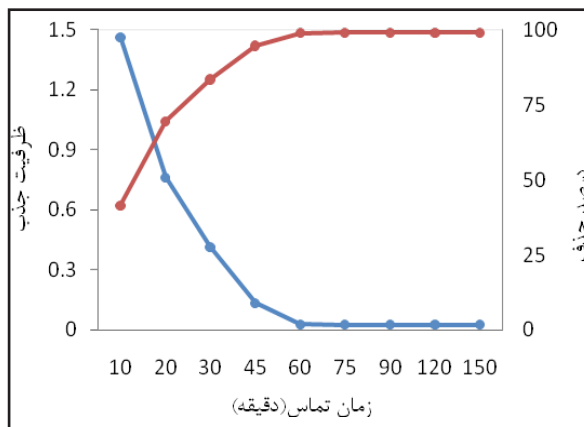


شکل ۱. عکس SEM از بیومس؛ الف) پیش از استفاده و ب) پس از استفاده

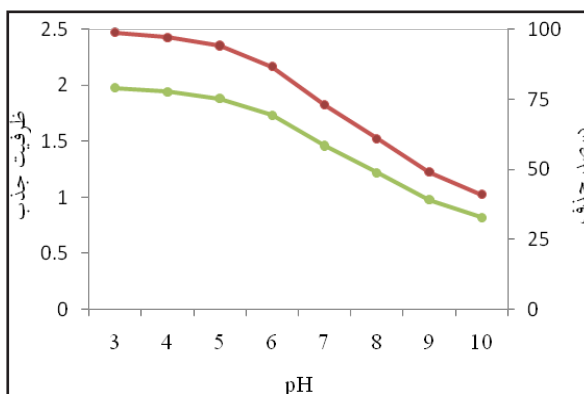
به ترتیب برابر با ۴۱ و ۹۹ درصد است؛ بنابراین، زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه تعیین شد. همچنین، تأثیر pH بر کارایی جذب کروم در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در pH از ۳ تا ۱۰ انجام شد. همان‌طوری که در شکل ۳ نشان داده شده، میزان حذف در pH اسیدی بالاست و با افزایش pH، میزان

تأثیر زمان تماس و pH: تأثیر زمان تماس بر کارایی جذب کروم در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۱۵۰ دقیقه انجام شد. همان‌طوری که در شکل ۲ نشان داده شده است، با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه، میزان حذف افزایش می‌یابد؛ به‌طوری که میزان حذف در زمان تماس ۱۰ و ۶۰ دقیقه،

حذف کاهش می‌یابد؛ بنابراین، pH بهینه برای جذب کروم شش ظرفیتی، ۳ است.



شکل ۲. تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف (دز جاذب ۴ گرم در لیتر، غلظت کروم ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH=۳)

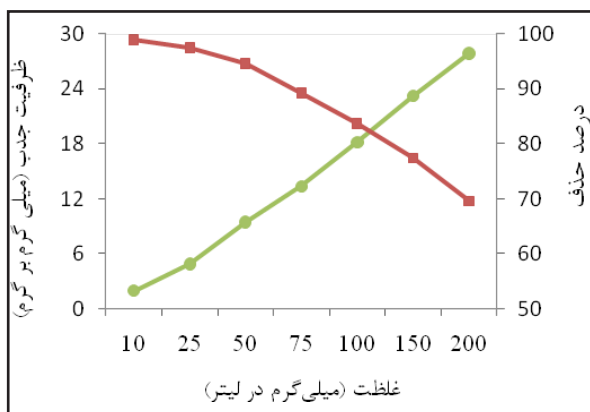


شکل ۳. تأثیر pH بر کارایی حذف (دز جاذب ۴ گرم در لیتر، غلظت کروم ۱۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه)

تأثیر غلظت اولیه کروم: تأثیر غلظت اولیه کروم بر کارایی حذف کروم در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در غلظت اولیه کروم برحسب میلی گرم در لیتر (۱۰-۲۰۰) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، میزان حذف با افزایش غلظت کروم کاهش می‌یابد؛ به‌طوری‌که برای غلظت‌های ۱۰ میلی گرم در لیتر، میزان حذف در زمان تماس ۶۰ دقیقه برابر با ۹۹ درصد است.

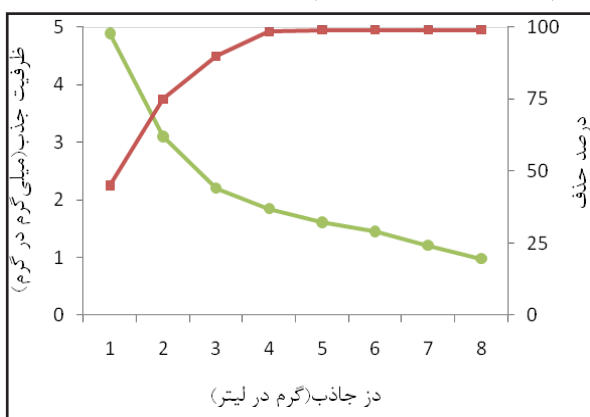
آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی، به‌طور معنی‌داری نشان داد که با افزایش یک واحد غلظت اولیه کروم، میزان حذف

به‌اندازه ۰/۰۱۴ درصد کاهش می‌یابد ($p \geq 0/001$).



شکل ۴. تأثیر غلظت اولیه کروم بر کارایی حذف (دز جاذب ۴ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۳)

تأثیر دز جاذب: همان‌طور که در شکل ۵ می‌بینید، با افزایش دز جاذب، درصد حذف کروم نیز افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که میزان حذف در غلظت ۱ گرم در لیتر ۴۵ درصد، اما در غلظت ۴ گرم در لیتر ۹۹ درصد است. البته در دزهای بالای ۴ گرم در لیتر، شیب حذف کروم بسیار کم و در حد تعادل است. با این‌که با افزایش مقدار جاذب، میزان حذف نیز افزایش می‌یابد، میزان کروم جذب‌شده به ازای هر گرم جاذب (qe) کم می‌شود.



شکل ۵. تأثیر دوز جاذب بر کارایی حذف (غلظت کروم ۱۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۳)

نتایج ایزوترمی و سینتیکی جذب: پارامترهای ایزوترمی و سینتیکی در جدول ۳ و ۴ نشان داده شده و همان‌طور که در جدول ۳ می‌بینید، مدل لانگمیر بهترین ایزوترم برای جذب کروم

ویژه ماده بیشتر باشد، ماده خلل و فرج بیشتر و در نتیجه، سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت. سطح ویژه برای این جاذب ۷۴ مترمربع به ازای هر گرم است و نشان می‌دهد که جاذب تهیه شده از علف هرز سطح ویژه مناسبی دارد. (۳۱)

به‌طور طبیعی با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با ذرات جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد؛ بنابراین، وقتی زمان تماس بین جاذب و محلول‌های حاوی یون‌های فلزی افزایش می‌یابد، میزان جذب یون‌های فلزی به‌وسیله جاذب بیشتر می‌شود. چنین رفتاری در زمان‌های بین ۱۰ تا ۶۰ دقیقه اتفاق افتاد؛ یعنی با افزایش مدت‌زمان، درصد حذف یون‌های فلزی بیشتر شد و مقدار جذب کروم پس از ۱ ساعت ثابت گردید. به‌عبارت دیگر، پس از ۶۰ دقیقه تعادلی بین یون‌های فلزی جذب شده به‌وسیله فاز جامد و محلول در تماس با آن ایجاد می‌شود. نتایج با مطالعه chonjnacka همخوانی دارد (۳۲). در دقایق ابتدایی، جذب کروم با سرعت بسیار انجام می‌شود و با گذشت زمان، تماس مقدار جذب کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت کروم محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد؛ زیرا در مراحل اولیه، جذب مکان‌های خالی بسیاری در دسترس است و با گذشت زمان، این مکان‌ها به‌وسیله مولکول‌های کروم اشغال می‌شوند. (۳۳)

بر اساس این مطالعه، بیشترین راندمان حذف کروم در pH برابر با ۳ به دست آمد. این امر را می‌توان بر اساس بار سطح جاذب و درصد یون‌های هیدرونیوم در محلول بیان کرد. دو فرایند مهم برای حذف کروم شش ظرفیتی در سیستم مورد مطالعه، احیا و جذب است. در نتیجه با اضافه کردن بیومس، رنگ ظاهری زرد اولیه محلول کروم شش ظرفیتی به تدریج کاسته می‌شود و به دلیل احیای کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی، به رنگ سبز تبدیل می‌گردد (۳۴). دلیل افزایش کارایی حذف در pH اسیدی این است که در pH اسیدی، یون غالب $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و HCr_2O_4^- است که بار منفی دارد و به‌وسیله بار مثبت موجود در سطح جاذب به‌آسانی جذب

است و حداکثر جذب در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر برابر با ۱۰/۱۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد که به حداکثر جذب به‌دست آمده از طریق آزمایش (۹/۷۶ میلی گرم بر گرم) نزدیک است. البته برای ایزوترم‌های دیگر نیز ضریب رگرسیون در تمام شرایط بالای ۰/۸ است. همچنین، نتایج سینتیک نشان می‌دهد که برای هر دو غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی گرم در لیتر، سینتیک درجه دو بیشترین مطابقت را دارد.

جدول ۳. پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

فروندلیج	n	۰/۹۲	تکمین	K_L	۰/۷۴
	k_f	۱/۷۲		B^1	۱/۶۵
	R^2	۰/۹۴۶		R^2	۰/۸۹۱
لانگمیر	K_L	۰/۰۴۷	دوبینین - رادوشویچ	q_m	۹/۴۴
	R^2	۰/۹۹۸		E	۸/۳۵
	q_m	۱۰/۱۲		R^2	۰/۸۷۵

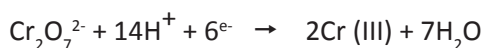
جدول ۴. نتایج بدست آمده از سینتیک‌های مورد مطالعه

نوع سینتیک	پارامتر سینتیک	غلظت کروم (میلی گرم در لیتر)	
		۲۵	۵۰
درجه اول	K^1	۰/۴۷	۰/۶۵
	q_e	۳/۴	۷/۸
	R^2	۰/۷۸۹	۰/۸۱۲
درجه دوم	K^2	۰/۰۰۳۹	۰/۰۰۷۱
	q_e	۴/۶	۹/۴۵
	R^2	۰/۹۹۸	۰/۹۹۳
ایلوویج	α	۱/۱۴	۲/۳۹
	β	۰/۱۷	۰/۴۴
	R^2	۰/۸۸۴	۰/۸۹۶
بخش بین‌ذره‌ای	K_{dif}	۰/۰۷۵	۰/۲۹۲
	C	۲/۱۴	۵/۱۸
	R^2	۰/۸۴۵	۰/۸۲۶

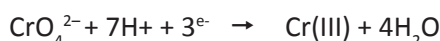
بحث

همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد، سطح ویژه یکی از پارامترهای تعیین‌کننده توانایی جذب ماده جاذب است؛ زیرا هراندازه سطح

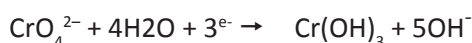
می شود و از غلظت اولیه کروم کاسته می شود (۳۵). کاهش مقدار جذب در pH های بالا، به دلیل افزایش یون های OH منفی در محیط و نیز ایجاد رسوبات هیدروکسیدهای فلزی مانند هیدروکسید سه ظرفیتی $\text{Cr}(\text{OH})_3$ است که در واکنش های صورت گرفته در زیر نشان داده شده است (۳۶، ۳۷).



تحت شرایط pH اسیدی



تحت شرایط pH خنثی



تحت شرایط pH بازی

همچنین با افزایش دز جاذب، میزان جذب افزایش می یابد و این پدیده به سبب افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده است. نتایج نشان می دهند که هرچند با افزایش دز جاذب، راندمان نیز افزایش می یابد، کروم جذب شده به ازای هر گرم جاذب کم می شود. علت این امر به اشباع نشدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد؛ به طوری که با افزایش دز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب به طور کامل استفاده نمی شود و همین امر سبب کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می گردد که به طور کامل با مطالعات انجام شده در این زمینه همخوانی دارد. (۸، ۳۸)

میزان جذب با افزایش غلظت اولیه کروم کاهش می یابد. این پدیده به سبب این است که سطح جاذب، مکان های جذب محدودی دارد که با افزایش غلظت کروم، میزان سطح در دسترس نسبت به مقدار آلاینده ای که باید جذب شود، کمتر می شود و کاهش راندمان و کاهش جذب کروم از آب را در پی دارد؛ به طوری که نتایج به دست آمده با نتایجی که «گوپتا» بر روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از خاکاره انجام داد، مطابقت دارد. (۳۹)

با توجه به ضرایب همبستگی، می توان نتیجه گرفت که داده های تعادلی فرایند جذب کروم روی بیومس فعال شده از

ایزوترم لانگمیر، بیشتر از ایزوترم فروندلیچ، دویینین-رادوشویچ و تکمین پیروی می کند. از آنجا که جذب با ایزوترم لانگمیر به صورت جذب تک لایه انجام می شود، جذب کروم با استفاده از بیومس مورد مطالعه به صورت تک لایه و همگن انجام شده و با مطالعات گوناگونی که در این زمینه صورت گرفته است، مطابقت دارد. (۴۰، ۴۱)

از پارامترهای مهمی که باید در معادلات جذب برای پیش بینی مناسب بودن یا نبودن جذب تعیین شود، ضریب بدون بعد (R_L) و ضریب n است که به ترتیب از منحنی لانگمیر و فروندلیچ به دست می آید. اگر در معادله لانگمیر R_L بزرگ تر از ۱ باشد، نشان دهنده نامناسب بودن جذب؛ اگر R_L برابر با یک باشد، جذب خطی؛ اگر R_L برابر با صفر باشد، جذب برگشت ناپذیر و اگر R_L بین صفر و یک باشد، نشان دهنده جذب مناسب است (۱۴) که در این تحقیق برابر با ۰/۲۹۸ به دست آمده است.

در معادله فروندلیچ، n بیانگر روش توزیع ذرات مواد جذب شونده متصل شده به سطح ماده جاذب است. $1/n$ با مقادیر بین ۰ تا ۱، نشان دهنده ناهمگنی سطح است و هر چه n به صفر نزدیک تر شود، ناهمگنی سطح افزایش می یابد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است (۴۲) که برای بیومس ۰/۹۲ به دست آمد. متوسط انرژی آزاد جذب (E) از طریق ثابت K معادله دویینین-رادوشویچ به دست می آید. اگر میزان E بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد، فرایند جذب زیستی از مکانیسم شیمیایی پیروی می کند؛ در حالی که اگر کمتر از ۸ باشد، فرایند جذب زیستی مکانیسمی فیزیکی خواهد بود.

از آنجا که متوسط انرژی آزاد جذب در این تحقیق بالاتر از ۸ است، بنابراین فرایند جذب برای بیومس به دست آمده، از مکانیسم شیمیایی تبعیت می کند (۴۳). با توجه به ضرایب سینتیکی، داده های به دست آمده بیشتر از سینتیک درجه دو پیروی می کنند و بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش هستند که نشان دهنده جذب سریع کروم است و با مطالعات صورت گرفته در این زمینه مطابقت دارند. (۲۴، ۴۱)

کشاورزی، استفاده از آنها در تصفیه آب و فاضلاب به عنوان جاذب آلاینده نه تنها موجب تصفیه آب و فاضلاب می شود، بلکه سبب کاهش حجم پسماندهای کشاورزی و کنترل آلودگی های محیط زیست نیز می گردد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله نویسندگان این مقاله لازم است از کمیته تحقیقات دانشجویی و معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران در تامین مالی این تحقیق تشکر و قدردانی داشته باشند

References

- Sari A, Tuzen M. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):1004-11.
- Bennicelli R, Stepniewska Z, Banach A, Szajnoch K, Ostrowski J. The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal waste water. *Chemosphere*. 2004;55(1):141-6.
- Zhang S, Yang J, Xin X, Yan L, Wei Q, Dua B. Adsorptive Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution onto Different Kinds of Modified Bentonites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2014;34(1),56-61.
- Kumar PA, Ray M, Chakraborty S. Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;143(1-2):24-32.
- Mohan D, Singh KP, Singh VK. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1-3):280-95.
- Zhang H, Tang Y, Cai D, Liu X, Wang X, Huang Q, et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1-3):801-8.
- Li F, Chen Y, Huang H, Cao W, Li T. Removal of rhodamine B and Cr(VI) from aqueous solutions by a polyoxometalate adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015; 100; 192-202.
- Maheshwari U, Gupta S. Removal of Cr(VI) from Wastewater Using a Natural Nanoporous Adsorbent: Experimental, Kinetic and Optimization Studies. 2014;33(1);71-78.
- Siboni MS, Samadi MT, Azizian S, Maleki A, Zarrabi5 M. Removal of Chromium by Using of Adsorption onto Strong Base Anion Resin: Study of Equilibrium and Kinetic. *Water & wastewater*. 2011; (3):10-9.
- Liu Y-X, Yuan D-X, Yan J-M, Li Q-L, Ouyang T. Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(1):473-80.
- Chen Y, Gu G. Short-term batch studies on biological removal of chromium from synthetic wastewater using activated sludge biomass. *Bioresource Technology*. 2005;96(15):1722-9.
- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iranian journal of health sciences*. 2013;1(1):29-40.
- Kumar Naiya T, Kumar Das S. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using fly ash of different sources. *Desalination and Water Treatment*. 2015;10(1);37-42.
- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. *Journal of Health & Development*. 2013;2(1):1-11.
- Sari A, Tuzen M. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152(1):302-8.
- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of *Azolla* for 2, 4, 6-Trichlorophenol (TCP) Removal from aqueous solutions. *Hygiene sciences*. 2014;2(4):17-24.
- Diyanati RA, Balarak D, Mahdavi Y. Survey of efficiency agricultural yeast in removal of acid orange 7(AO7) dyes from aqueous solution: kinetic and equilibrium study: *Iranian journal of health sciences*. 2013;2(1):35-40.
- Balarak D, Pirdadeh, F. & Mahdavi Y. Biosorption of Acid

- Red 88 dyes using dried Lemna minor biomass. Journal of Science, Technology & Environment Informatics. 2015; 01(02), 81–90.
19. Rozkhash M, Eslami SV. The effect of the sun on Soil for Control Cyperus rotundus. Journal of Plant Protection. 2015; 28(4);579-588.
 20. Mohammadvand E ,Rashed Mohassel MH,Nasiri mahallati M. Characterizing Distribution and Stability of Purple Nutsedge Population Using Geostatistics over two Growing Seasons.Iranian Journal of Weed Science. 2007;3(1- 2);1-21.
 21. Webster TM. Patch expansion of purple nutsedge (Cyperus rotundus and yellow nutsedge (Cyperus esculentus) with and without polyethylene mulch Weed Science.2005; 53: 839-845.
 22. Suyambooa BK ,Srikrishnaperumala R. Biosorption of crystal violet onto cyperus rotundus in batch system: kinetic and equilibrium modeling.Desalination and Water Treatment.2014;52;(19-21)3535-3546.
 23. Zazouli MA, Ebrahimi M, Balarak D. Isotherm and kinetic modeling p-crocol absorption from aqueous solutions by Cyperus rotundus. Sixteenth National Conference on Environmental Health. Tabriz; iran; 2013;89.
 24. Rakhshae R, Khosravi M, Ganji MT. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living Azolla filiculoides. Journal of Hazardous Materials. 2006;134(1-3):120-9.
 25. Balarak D, Mahdavi Y, Gharibi F, Sadeghi Sh. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using canola biomass: Isotherms and kinetics studies. J Adv Environ Health Res.2014; 2(4);45-52.
 26. Lesage E, Mundia C, Rousseau DPL, Van de Moortel AMK, Du Laing G, Meers E, et al. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte Myriophyllum spicatum L. Ecological Engineering. 2007;30(4):320-5.
 27. adjenovic A, Medunic G. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by a commercial carbon black. Desalination and Water Treatment.2015;55(1);183-192.
 28. Pradhan J, Das SN, Thakur RS. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud. Journal of Colloid and Interface Science. 1999;217(1):137-41.
 29. Tan C-y, Li G, Lu X-Q, Chen Z-I. Biosorption of Basic Orange using dried A. filiculoides. Ecological Engineering. 2010;36(10):1333-40.
 30. Tan C-y, Li M, Lin Y-M, Lu X-Q, Chen Z-I. Biosorption of Basic Orange from aqueous solution onto dried A. filiculoides biomass: Equilibrium, kinetic and FTIR studies. Desalination.2011.266(1-3):56-62.
 31. Pazoheshfar SP. Survey Removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. Environmental Science and Technology. 2009;10(4):219-33.
 32. Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H. Biosorption of Cr3+,Cd2+ and Cu2+ ions by blue-green algae Spirulina sp: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. Chemosphere 2005;59(1):75-84.
 33. Karthik R, Meenakshi S. Adsorption study on removal of Cr(VI) ions by polyaniline composite. Desalination and Water Treatment. 2015;54(11); 3083-309.
 34. Rahmani A, Norozi R, Samadi MT, Sibni MS. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution onto Iron powder: Equilibrium, kinetic studies. Hamadan uni Med sci .2014;18(3),33-41.
 35. Dehghani MH, Taher M, Kumar Bajpai A, Heibati B, Tyagi I, Asif M, Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. Chemical Engineering Journal. 2015;279; 344–352.
 36. Zazouli MA, Balarak D. Isotherm and kinetic modeling Hexavalent chromium absorption using lemna and azolla. Hormozghan medical journal. ;2015;19(2); 136-145.
 37. Ponder SM, Darab JG, Mallouk Thomas E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. Environ Sci Technol 2000;34 (12):2564-9.
 38. Kushwaha P, Upadhyay K. Adsorption of pollution load from tannery effluent by using Neem Sawdust as an adsorbent. International Journal of Chemical Studies ;2015; 3(1): 01-03.
 39. Gupta S, Babu BV. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. Chem Eng J 2009;150(2-3):352-65.
 40. Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) Ions in an Aqueous Solution by Chemically Modified Nanoporous MCM-41. Water & wastewater. 2010(1):25-33.
 41. Sen Zhang S, Yang J, Xin X, Yan L, Wei Q, Dua B. Adsorptive Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution onto Different Kinds of Modified Bentonites. Environmental Progress & Sustainable Energy.2014;34(1),56-61.
 42. Ishaq M, Khan A, Akbar Jan F. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using brick kiln chimney waste as adsorbent. Desalination and Water Treatment;2015;53(2);45-52.
 43. Wenxin Li W, Ye Y. Modified wool as adsorbent for the removal of Cr(III) from aqueous solution: adsorption properties, isotherm and kinetics. Research on Chemical Intermediates ;2015;41(2); 803-81.