مقاله اصیل پژوهشی

بررسی کارآیی حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی، با استفاده از جاذب طبیعی پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن

نگین ناصح[۱]، لعبت تقوی[۲]، بهنام باریک‌بین[۳]، علیرضا حریفی[۴]

چکیده

زمینه و هدف: کروم شش‌ظرفیتی، فلزی است که در آب‌های سطحی و زیرزمینی، مخاطرات جدّی را به وجود می‌آورد و حذف آن از آب‌های آلوده و فاضلاب با روش‌های مختلف، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این مطالعه، بررسی و مقایسه جذب سطحی پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن، در حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بود.

روش تحقیق: در این مطالعه تجربی، اثر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه فلز، زمان تماس، دما و نوع جنس جاذب‌های پوسته سبز بادام و خاکستر آن بر حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بررسی شد. آزمایش‌ها به‌صورت ناپیوسته، بر روی شیکر انجام گرفت. در پایان، برای سنجش نمونه‌های حاصل از آزمایش، از روش رنگ‌سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Vis SpectrometerT80^{+} در طول موج ۵۴۰ نانومتر استفاده شد.

یافته‌ها: بیشترین حذف کروم شش‌ظرفیتی در pH=۲ اتفاق افتاد؛ همچنین حذف کروم، با افزایش زمان تماس و دما، افزایش یافت. با تغییرات غلظت کروم شش‌ظرفیتی از mg/L ۱۰۰- ۱۰ در جاذب زیستی، درصد حذف از ۹۹/۶۶٪ به ۶۱/۱۹٪ و همچنین در خاکستر جاذب، از ۷۸/۹۳٪ به ۳۷/۰۱٪ کاهش یافت. با افزایش دوز جاذب، حذف در جاذب زیستی به حداکثر مطلق خود رسید (۱۰۰٪) و در خاکستر حاصل از آن، ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. یافته‌ها، تأییدکننده برتری پوسته سبز بادام نسبت به خاکستر آن، در حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بودند.

نتیجه‌گیری: پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن، به‌طور مؤثّری، حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط‌های آبی را انجام می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: محلول‌های آبی، کروم شش‌ظرفیتی، پوسته سبز بادام، جذب سطحی

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۲؛ ۲۰ (۳): ۲۲۰-۲۳۲.

دریافت: ۱۳۹۲/۰۴/۱۶ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۷/۰۶

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد رشته آلودگی‌های محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

[۲] استادیار، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

[۳] نویسنده مسؤول، عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مرتبط با سلامت، استادیار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

آدرس: بیرجند- خیابان غفاری- دانشگاه علوم پزشکی بیرجند- دانشکده بهداشت.

تلفن: ۰۵۶۱-۸۸۲۵۴۴۱ نمابر: ۰۵۶۱-۴۴۴۰۱۷۷ پست الکترونیکی: B_Barikbin @yahoo.com

[۴] استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران.

مقدمه

آلودگی آب به‌دلیل تخلیه نامناسب فاضلاب شهری و صنعتی، وجود آلاینده‌های سمّی و مدیریت نامناسب موادّ زائد جامد، سلامتی بشر را به‌صورت جدّی تحت تأثیر قرار می‌دهد. با توجه به حجم عظیم فاضلاب‌های تولیدی، تلاش برای دستیابی به نحوه دفع مناسب فاضلاب در محیط زیست ضروری می‌باشد (۱).

دسته مهمی از آلاینده‌ها که برای محیط زیست و سلامت انسان‌ها خطر جدّی محسوب می‌شوند، فلزات سنگین هستند که امروزه غلظت آنها در محیط زیست، با گسترش شهرها و توسعه صنایع، رابطه مستقیم دارد. فلزات سنگین، در دسته آلاینده‌های درجه اول سمّی قرار دارند. ترکیبات سمّی درجه اول، موادّی هستند که دارای خطرات زیست‌محیطی بوده و برای سلامت بشر زیان‌آورند.

اغلب فلزات سنگین، در واکنش‌های بیولوژیک سلول‌های موجودات زنده دخالت می‌نمایند و باعث اختلال در فعالیت‌های متابولیکی می‌شوند. برخی فلزات سنگین مانند: جیوه، سرب، کادمیوم، مس، کروم و نیکل، حتی در مقادیر کم و جزئی نیز سمّی می‌باشند (۲).

کروم، یکی از فلزات سمّی است که از فرایندهای صنعتی مختلفی مانند: فرایندهای دبّاغی چرم، آبکاری فلزات و ساخت رنگ و کاغذ تولید می‌شود. کروم، در محیط آبی عمدتاً به دو حالت سه و شش‌ظرفیتی وجود دارد (۳).

کروم شش‌ظرفیتی در مقایسه با کروم سه‌ظرفیتی، تقریباً ۱۰۰ برابر سمّی، سرطان‌زا و جهش‌زا است. تجمع کروم در بافت‌های حیوانی و گیاهی، می‌تواند سبب بروز خطرات جدّی گردد. کروم، باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می‌شود (۴). سازمان جهانی بهداشت، سرطان‌زابودن کروم شش‌ظرفیتی در انسان را تأیید کرده است (۵). حدّ مجاز کروم شش‌ظرفیتی برای تخلیه به چاه، ۰/۱mg/lit و برای آب آشامیدنی ۰/۰۵mg/lit اعلام شده است (۶). در مؤسّسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به شماره ۱۰۵۳ نیز غلظت کروم در آب آشامیدنی، ۰/۰۱mg/lit تعیین شده است (۷)؛ بنابراین با توجه به مخاطرات کروم شش‌ظرفیتی در محیط زیست و همچنین در برخی موارد، با ارزش‌بودن بازیافت آن از پساب، روش‌های مختلفی از جمله: فرایند ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و الکترودیالیز برای حذف و یا بازیافت کروم، توسط محققان مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. این فرایندها اغلب هزینه‌بر بوده و راهبری آنها، نیاز به نیروی متخصص دارد. وجود چنین مشکلاتی محققان را بر آن داشته است که به دنبال روش‌های جدید در این زمینه باشند. تحقیقات زیادی برای کاربرد و استفاده از روش‌هایی که به‌سادگی قابل استفاده و کم‌هزینه باشند، صورت گرفته است.

جذب، یک فرایند بسیار مؤثّر و دارای کاربردهای متنوّعی می‌باشد و امروزه به‌عنوان یک روش اقتصادی و کارا برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی محسوب می‌شود (۸)؛ به‌طور کلی، جذب سطحی، فرایند تجمّع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. در جذب سطحی، از مواد مختلفی مانند: کربن فعال گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت، خاک چینی و ... استفاده می‌شود. کربن فعال، یکی از مؤثّرترین موادّی است که برای حذف کروم استفاده می‌شود و از آنجا که احیای آن هزینه‌بر و گران است، همواره محققان به‌دنبال جاذب‌های جدید در این زمینه بوده‌اند.

قوانین و استانداردهای دفع فاضلاب صنعتی، روز به روز سخت‌گیرانه‌تر می‌شوند و از طرفی با توجه به گسترش صنایع مختلف و واردشدن فلزات، همواره باید از روش‌های جدید، کارآمد و کم‌هزینه، برای تصفیه و حذف آلاینده‌ها به‌خصوص کروم شش‌ظرفیتی استفاده نمود (۹).

از میان جاذب‌های مختلف، به پوسته سبز بادام می‌توان اشاره کرد که به‌علت حذف سریع و کامل بیشتر فلزات و همچنین دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز، برای حذف انواع مختلفی از مواد، از جمله فلزات سنگین، کاربرد زیادی پیدا کرده‌است. تاکنون تحقیقات بسیاری در خصوص حذف کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت، در

ایران و سایر کشورهای دنیا انجام شده است؛ به‌عنوان مثال، Mahajam در سال ۲۰۱۱، تحقیقی با عنوان "مطالعات تعادلی و حرکتی حذف یون کروم شش‌ظرفیتی توسط پوست بادام‌زمینی به شکل یک رویکرد سبز" را به انجام رساند. یافته‌های این مطالعه نشان داد که حذف یون‌های فلزی، به خاصیت فیزیکی- شیمیایی جاذب و غلظت جاذب وابسته است و بالاترین حذف، در pH=۲ صورت گرفت. (۱۰). زرولی و همکاران، در سال ۱۳۹۱، مطالعه‌ای در زمینه کاربرد مواد زائد کشاورزی پوست مرکبات، در حذف کادمیوم و کروم از محلول‌های آبی انجام دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که حداکثر میزان حذف کادمیوم و کروم توسط پوست میانبر پرتقال و نارنج اصلاح‌شده، بیش از ۶۴/۹۹٪ است. pH بهینه برای حذف کادمیوم و کروم توسط جاذب پوست پرتقال اصلاح‌شده به‌ترتیب: ۹ و ۵/۸ و برای جذب کادمیوم و کروم توسط میانبر نارنج، ۹ می‌باشد (۱۱). محمدخواه و همکاران نیز در سال ۱۳۸۸ در مطالعه‌ای، اقدام به حذف کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از جاذب پوسته برنج نمودند و به این نتایج رسیدند که درصد حذف، به میزان زیادی وابسته به pH است و در کنار این عامل مهم، به غلظت اولیه محلول، زمان تماس و دوز جاذب نیز وابسته می‌باشد. نتایج این مطالعه نشان داد که پوسته برنج، می‌تواند به‌عنوان جاذب خوبی برای حذف کروم شش‌ظرفیتی از پساب باشد. (۱۲). در سال ۲۰۱۰، Alfa-Sika و همکاران در مطالعه‌ای، عوامل کلیدی مؤثّر بر فرایند جذب کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی به‌وسیله کربن فعال تجاری (GAC) را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که حداکثر جذب کروم بین pH یک تا ۳، بعد از ۲ ساعت زمان اختلاط به‌دست می‌آید (۱۳).

با توجه به تولید روز افزون سالیانه بادام در کشورهای مختلف از جمله ایران (خصوصاً مناطق مختلف استان خراسان جنوبی)، پوسته سبز آن، به‌عنوان مواد زائد کشاورزی محسوب می‌شود؛ بنابراین این مادّه زائد، گزینه‌ای مناسب برای استفاده به‌عنوان یک جاذب طبیعی و کم‌هزینه برای حذف کروم شش‌ظرفیتی است. در این تحقیق، علاوه بر استفاده از پوسته سبز بادام در حذف فلز کروم شش‌ظرفیتی، از خاکستر حاصل از سوزاندن پوسته‌ها نیز استفاده شد.

هدف از این مطالعه، بررسی پتانسیل حذف فلز سنگین کروم شش‌ظرفیتی توسط ضایعات حاصل از پوسته سبز بادام، مطالعه اثر عوامل مختلف مانند: زمان تماس، pH، غلظت اولیه کروم، مقدار جاذب، دما و نوع جاذب بر فرایند جذب و مقایسه پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از سوزاندن آن در حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بود.

روش تحقیق

آماده‌سازی جاذب:

در فصل برداشت میوه بادام از درخت، پوسته‌های سبز آن، از منطقه قاین (خراسان جنوبی) جمع‌آوری شدند و بعد از شستشو با آب مقطر، در دمای اتاق به حدّی که رطوبت آنها کاملاً گرفته شود، به مدت یک هفته خشک شدند. پس از این مرحله، نیمی از پوسته‌های خشک‌شده، خرد و با استفاده از الک استاندارد ASTM، با اندازه مش ۱۰، دانه‌بندی و جاذب‌های عبورکرده از الک، جمع‌آوری شدند؛ نیم دیگرِ پوسته‌ها نیز با دمای چراغ گازی، پیش‌سوزی و سپس در کوره با مدل F6000Furnace در درجه حرارت ۷۰۰°C سوخته شدند. در پایان، پوسته‌های خاکسترشده نیز مانند جاذب زیستی، خرد و دانه‌بندی و برای استفاده، در ظرف مخصوص نگهداری شدند؛ همچنین به‌طور همزمان، ریخت‌شناسی و عناصر موجود در ساختار جاذب‌ها نیز توسط دستگاه‌های SEM و EDX در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد مورد بررسی قرار گرفت.

تهیه محلول:

برای تهیه محلول کروم شش‌ظرفیتی با غلظت‌های متفاوت، از دی‌کرومات پتاسیم با درجه خلوص ۹۵٪، ساخت شرکت Merck استفاده شد. ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از کروم، با اضافه‌نمودن ۲/۸۲۷ گرم دی‌کرومات پتاسیم

($k_2cr_2o_7$) به یک بالن حجمی ۱۰۰۰ میلی‌لیتری، با استفاده از آب دوبار تقطیر تهیه شد؛ سپس در هر مرحله، محلول کروم با غلظت‌های مورد نظر، از طریق افزودن مقدار دقیقی از محلول تهیه‌شده فوق (۱۰۰۰mg/lit) به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون دوبار تقطیر در بالن حجمی آماده گردید؛ به عنوان مثال، برای تهیه محلول ۲۰mg/lit کروم شش‌ظرفیتی، مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از محلول اولیه ساخته‌شده (۱۰۰۰mg/lit) را توسط پیپت حباب‌دار، برداشته و به بالن حجمی ۱۰۰۰ میلی‌لیتری افزوده و تا رسیدن به این حجم، از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

آزمایشات جذب:

کلیه آزمایشات جذب این مطالعه تجربی که در قالب جریان ناپیوسته انجام گرفت، بجز مرحله بررسی تأثیر تغییرات دما بر میزان درصد حذف، در دمای ۲۵±۱°c انجام شد و pH محلول، توسط pH متر (pH–meter 765 ساخت شرکت Calimatic آلمان) و با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال HCL و NaOH تنظیم گردید. در هر مرحله، مقدار دقیق و مشخصی از جاذب، به نمونه‌ها اضافه شد و توسط دستگاه شیکر (مدل KS260 ساخت شرکت IK آلمان)، با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه در مدت زمان مشخص، مخلوط گردید. اثر عوامل مختلف، pH اولیه محلول با دامنه ۲–۱۰ (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰)، مقدار جاذب ۲–۲۴ گرم بر لیتر (۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴) غلظت ۱۰–۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰)، زمان اختلاط ۱–۶۰ دقیقه (۱، ۲، ۳، ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰) و دمای ۵–۵۰ درجه سانتی‌گراد (۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰)، با استفاده از دستگاه شیکر انکوباتور (مدل Aerotron، ساخت شرکت INFORS سوئیس)، مورد بررسی قرار گرفت.

پس از انجام مراحل آماده‌سازی و در معرض قراردادن دوزهای مختلف پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن به‌صورت جداگانه، با غلظت‌های مختلف کروم شش‌ظرفیتی، محلول‌های حاوی جاذب، از کاغذ صافی ۱۲۵mm (Filter Papers Whatman 42) عبور داده شدند و غلظت نهایی کروم شش‌ظرفیتی توسط اسپکتروفتومتر مدل UV/Vis Spectrometer T80+، در طول موج ۵۴۰nm، طبق روش استاندارد متد شماره ۳۵۰۰–Cr B اندازه‌گیری شد (۱۴). میزان درصد حذف کروم شش‌ظرفیتی (R%) و ظرفیت جذب تعادلی جاذب (q_e)، با توجه به تغییرات دوز جاذب و غلظت کروم، به‌صورت زیر محاسبه و مورد بررسی قرار گرفت. برای اطمینان از صحّت نتایج، هر آزمایش ۲ بار تکرار شد و میانگین آن گزارش گردید.

رابطه ۱:

$$\% R = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100$$

C_o و C_f، به‌ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی برحسب mg/lit می‌باشند.

رابطه ۲:

$$q_e = \frac{V}{M} \times (C_{in} - C_{out})$$

qe: ظرفیت تعادلی جاذب بر حسب mg/g

V: حجم محلول بر حسب L

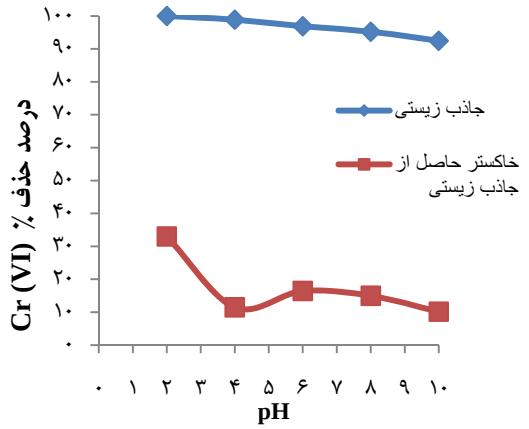
M: جرم جاذب بر حسب g

C_{ini} و C_{OUT} به‌ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی برحسب mg/lit می‌باشند.

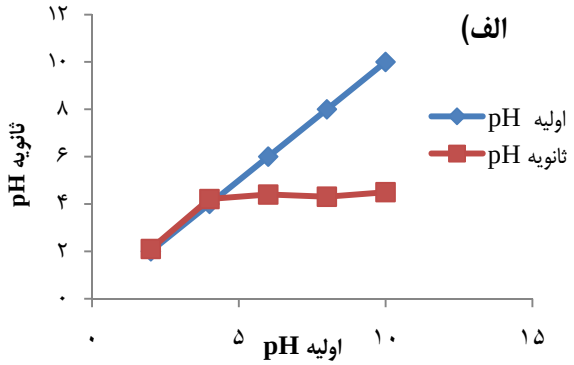
یافته‌ها

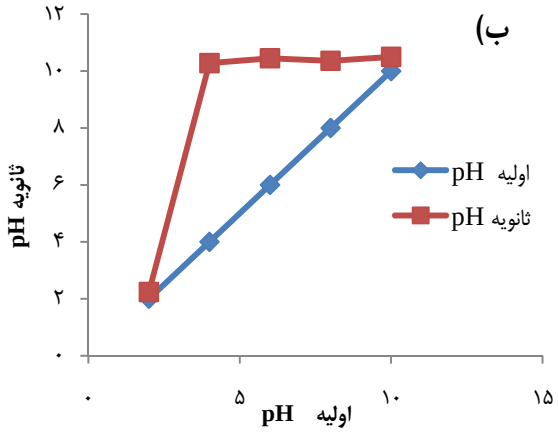
اثر pH:

pH محلول، اثر مشخصی در جذب کروم نشان داد. با افزایش pH، جذب کروم شش‌ظرفیتی به‌طور ملایم کاهش یافت (نمودار ۱)؛ همچنین با استفاده از آزمایش pH_{zpc}، می‌توان به‌خوبی نوع بار سطح جاذب را تعیین نمود. در pH زیر pH_{zpc} (نقطهٔ صفربار جاذب)، شارژ سطح جاذب مثبت است و در pH بالاتر از pH_{zpc}، شارژ سطح جاذب منفی است (نمودار ۲)



نمودار ۱- اثر pH محلول در راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی. (دوز جاذب: ۸g/lit، غلظت اولیه کروم: ۲۰mg/lit، زمان تماس: ۶۰min، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm).

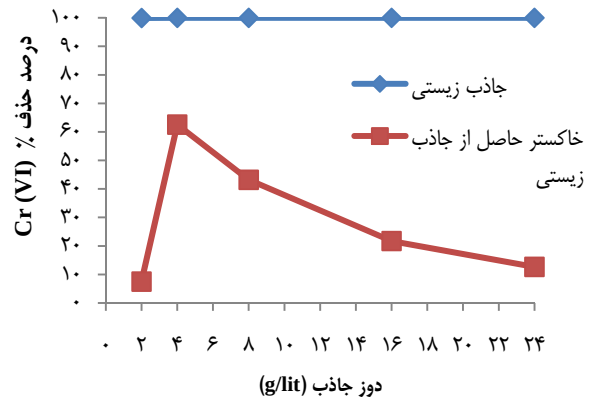




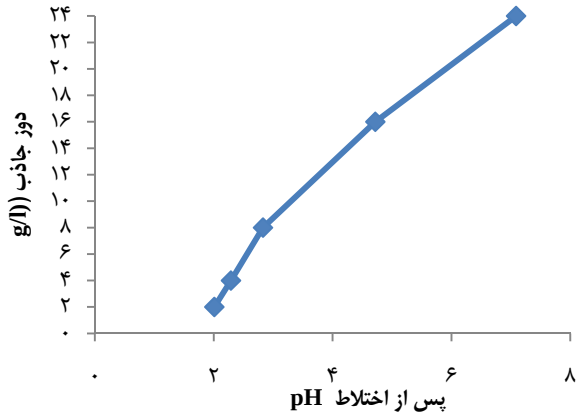
نمودار ۲- نتایج تعیین بار سطح جاذب. الف) جاذب زیستی پوسته سبز بادام. ب) خاکستر حاصل از جاذب زیستی.

اثر دوز جاذب:

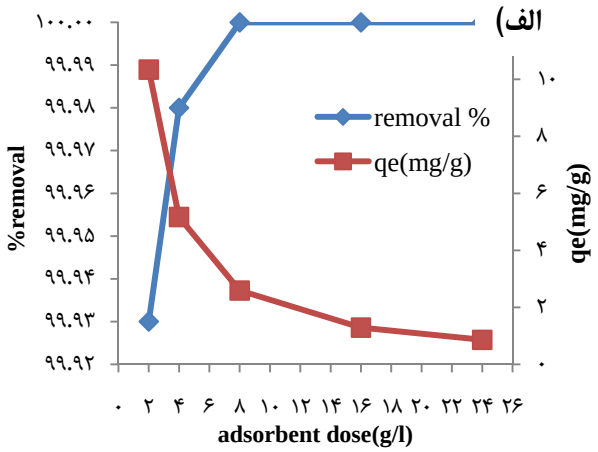
نمودار ۳ و ۴، اثر دوز جاذب بر روی کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی را نشان می‌دهند. همان‌طور که در نمودار ۳ مشخص است، با افزایش دوز جاذب از ۲g/lit به ۲۴g/lit، در جاذب زیستی پوسته سبز بادام، کارایی حذف به حداکثر مطلق خود (۱۰۰٪) رسید، ولی در خاکستر این جاذب زیستی، ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. دوز بهینه برای جاذب پوسته سبز بادام منطقه، ۲g/lit و برای خاکستر حاصل از سوزاندن آن ۴g/lit می‌باشد.

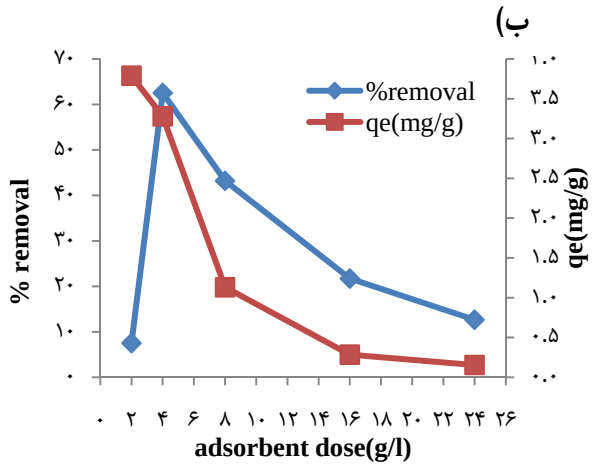


نمودار ۳- اثر دوز جاذب زیستی پوسته سبز بادام و خاکستر آن در راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی. (pH=۲، غلظت اولیه کروم: ۲۰mg/lit، زمان تماس: ۶۰min، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm)



نمودار ٤- تغییرات pH، در اثر افزایش دوز خاکستر جاذب زیستی پوسته سبز بادام.

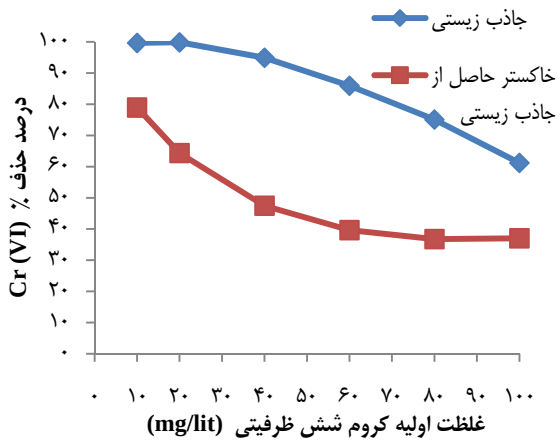




نمودار ۵- مقایسه اثر تغییرات دوز جاذب و ظرفیت جذب تعادلی بر حذف کروم شش ظرفیتی. الف): جاذب زیستی پوست سبز بادام. ب): خاکستر حاصل از جاذب زیستی (غلظت= ۲۰mg/lit، دما= ۲۵°C و ۲ =pH).

اثر غلظت اولیه کروم:

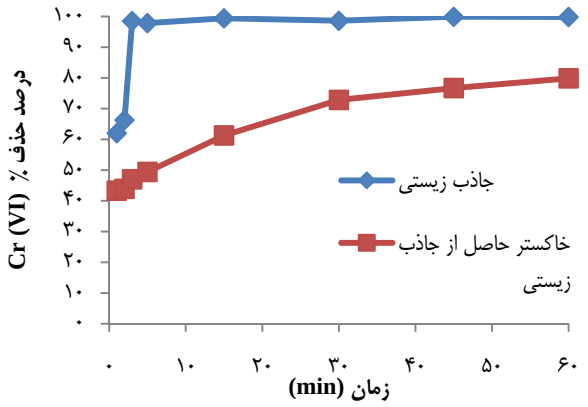
با توجه به نمودار ۶، کارایی حذف، با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش می‌یابد؛ به‌طوری‌که با افزایش غلظت، از ۱۰mg/lit به ۱۰۰mg/lit کاهش می‌یابد.



نمودار ٦- اثر غلظت اولیه کروم در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی توسط جاذب. جاذب زیستی پوسته سبز بادام: (pH=۲، دوز جاذب: ۲g/lit، زمان تماس: ۶۰min، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm). خاکستر حاصل از جاذب زیستی: (pH=۲، دوز جاذب: ۴g/lit، زمان تماس: ۶۰min، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm).

اثر زمان تماس:

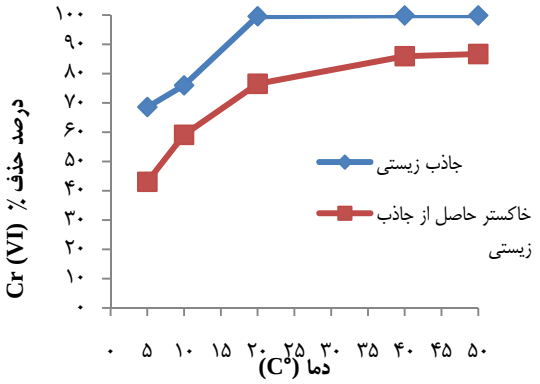
همان‌گونه که در نمودار ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس از ۱ دقیقه تا ۵ دقیقه، ابتدا درصد حذف با افزایش چشمگیری از ۶۱/۱۹٪ به حدود ۹۹/۹۹٪ افزایش می‌یابد ولی این افزایش درصد حذف، در خاکستر حاصل از جاذب، به‌صورت شیب ملایم دیده می‌شود.



نمودار ۷- اثر زمان تماس در راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی توسط جاذب. جاذب زیستی پوسته سبز بادام: (pH=۲، دوز جاذب: ۲g/lit، غلظت اولیه کروم: ۲۰mg/lit، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm). خاکستر حاصل از جاذب زیستی: (pH=۲، دوز جاذب: ۴g/lit، غلظت اولیه کروم: ۲۰mg/lit، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm).

اثر دما:

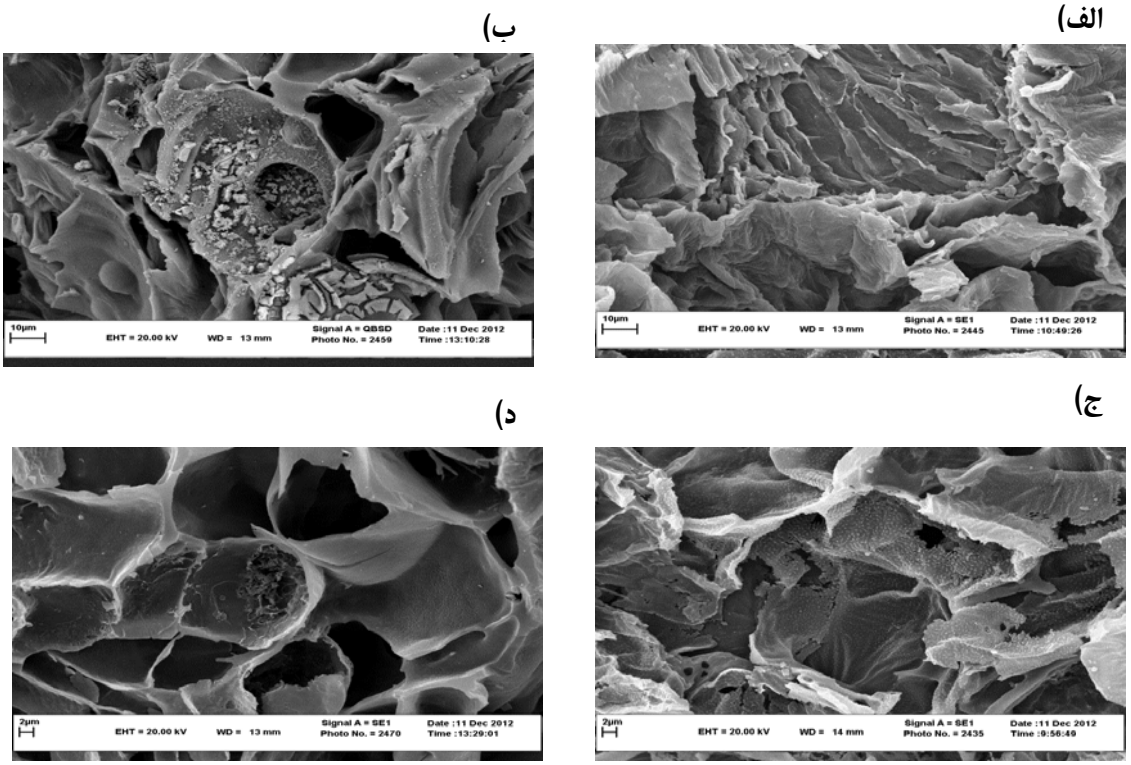
نمودار ۸، نشان دهنده افزایش راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی با افزایش دما از ۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد است.



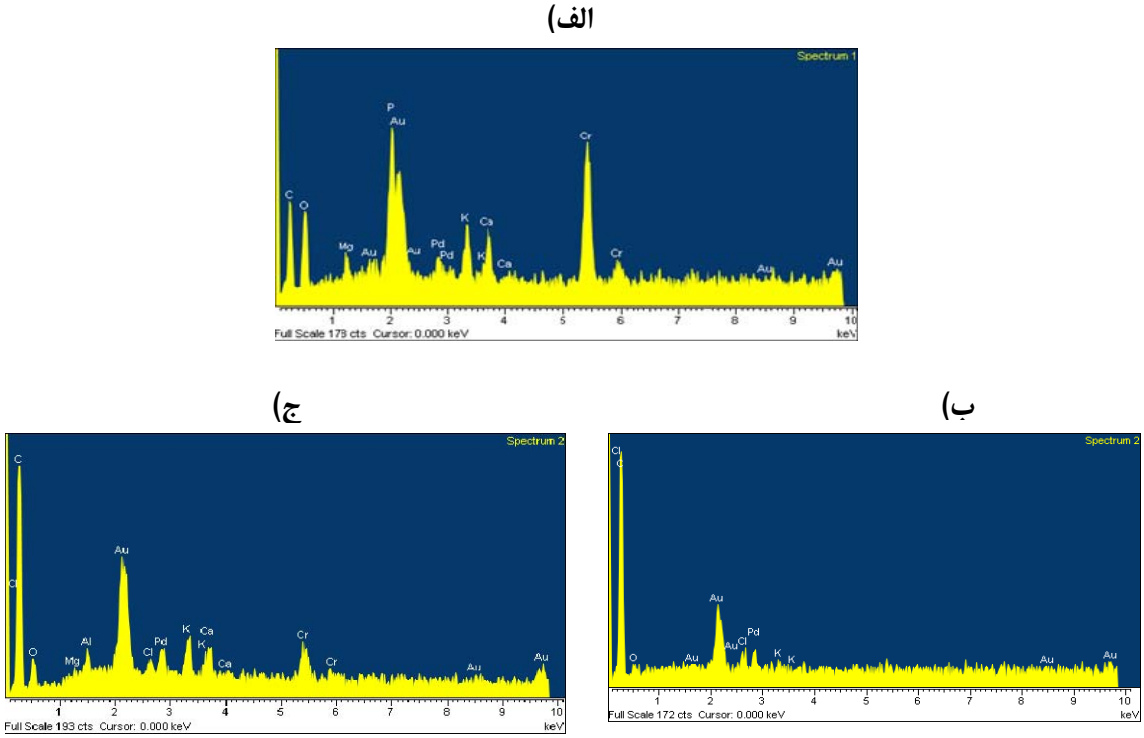
نمودار ۸- اثر دما در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی توسط جاذب زیستی پوسته سبز بادام و خاکستر آن. جاذب زیستی: (pH=۲، دوز جاذب: ۲g/lit، غلظت اولیه کروم: ۲۰mg/lit، زمان تماس: ۶۰min، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm). خاکستر حاصل از جاذب زیستی: (pH=۲، دوز جاذب: ۴g/lit، غلظت اولیه کروم: ۲۰mg/lit، زمان تماس: ۶۰min، سرعت اختلاط: ۳۰۰rpm).

اثر جنس جاذب:

شکل ۱ و ۲ به‌ترتیب، تصاویر الکترونیکی (SEM) جاذب زیستی پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن را قبل و بعد از تماس با کروم، در بزرگنمایی ۲/۵ kx و ۵ kx نشان می‌دهند. با توجه به این اشکال، مشخص می‌شود که سطح جاذب‌ها، دارای خلل و فرج عمقی است. شکل ۳ و ۴، تصاویر EDX (Energy dispersive x-ray microanalysis) از این جاذب‌ها است که عناصر موجود در آنها را قبل و بعد از تماس با کروم شش ظرفیتی نشان می‌دهند. با توجه به این تصاویر، کروم، پس از تماس با جاذب، جذب شده و جزئی از عناصر موجود در خاکستر پوسته سبز بادام منطقه شده است.



شکل ۱- میکروگراف گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی از جاذب زیستی پوسته سبز بادام و خاکستر آن. الف) جاذب زیستی، قبل از تماس با کروم، بزرگنمایی ۲/۵kx. ب) جاذب زیستی، بعد از تماس با کروم، بزرگنمایی ۲/۵kx. ج) خاکستر جاذب، قبل از تماس با کروم، بزرگنمایی ۵ kx. د) خاکستر جاذب، بعد از تماس با کروم، بزرگنمایی ۵kx



شکل۲- تصویر EDX از جاذب زیستی پوسته سبز بادام و خاکستر آن. الف) جاذب زیستی، بعد از تماس با کروم. ب) خاکستر جاذب، قبل از تماس با کروم. ج) خاکستر جاذب، بعد از تماس با کروم

بحث

در تحقیق انجام‌شده بر روی حذف کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن از محلول‌های آبی، مشخص شد که pH محلول، تأثیر بسیاری بر میزان جذب آنیون مذکور دارد؛ به‌طوری‌که در اغلب موارد، با افزایش pH (در محدودهٔ خنثی تا قلیایی)، میزان جذب یون محلول کروم به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. این امر در هر دو نوع جاذب (جاذب زیستی پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از سوزاندن آن)، به‌خوبی دیده می‌شود. در این مرحله، جاذب زیستی، درصد حذف کروم شش‌ظرفیتی بالاتری نسبت به جاذب خاکستر شده دارد ولی میزان اثر تغییرات pH در جاذب زیستی نسبت به خاکستر حاصل از آن کمتر است؛ به نحوی‌که در جاذب زیستی، درصد حذف در pH برابر ۲، ۹۹/۹۹٪ و در pH برابر ۱۰، ۹۲/۴۷٪ است. این تغییرات درصد حذف در خاکستر جاذب، به‌ترتیب: ۳۳٪ و ۱۰/۱۴٪ می‌باشد.

تغییرات pH، بر روی جذب کروم مؤثر می‌باشد؛ زیرا تعیین‌کننده نوع گونه یونی کروم و شارژ سطح جاذب است. این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب‌شونده نیز تأثیر خواهد داشت؛ به‌عبارت دیگر، در صورت مثبت‌بودن بار سطحی جاذب، تمایل آن برای جذب آنیون‌ها افزایش یافته و جذب الکترواستاتیک اتفاق خواهد افتاد؛ لذا pH محلول، هم روی شارژ سطح جاذب و هم روی شارژ گونه کروم تأثیر می‌گذارد و این شرایط، کنترل‌کننده جذب کروم است.

در خصوص کروم شش‌ظرفیتی، فرم غالب در pH=۲ و کمتر از آن، به‌صورت $HCrO_4^-$ و $Cr_2O_7^{-2}$ است و جزء عمده آن $HCrO_4^-$ است که به علت انرژی آزاد جذب پایین آن، به‌خوبی جذب می‌شود؛ از سوی دیگر، در pH بالا، شارژ سطح جاذب منفی می‌شود و همچنین یون غالب، CrO_4^{-2} و $Cr_2O_7^{-2}$ است؛ لذا تمایل به جذب آنیون‌های مورد نظر از طریق فرایند الکترواستاتیک کاهش می‌یابد. با توجه به

افزایش جذب در pHهای کم و اینکه از نمک دی‌کرومات پتاسیم استفاده شده است و یون‌های کروم به‌صورت Cro_4^{-2}، $Cr_2O_7^{-2}$ و $HCrO_4^-$ در محیط وجود دارند، می‌توان کاهش جذب با افزایش pH را اینگونه بیان کرد که در pHهای کم، به‌خاطر کم‌بودن غلظت یون‌های OH^- در محیط، گروه‌های OH^- بر روی جاذب بر اساس اصل لوشاتلیه تمایل دارند، به طرف محیط حرکت کنند؛ لذا گروه‌های مثبتی بر روی جاذب به‌وجود می‌آید که سبب جذب می‌گردد و با افزایش مقدار pH، غلظت گروه‌های OH^- در محیط افزایش می‌یابد و گروه‌های OH^- بر روی جاذب، هیچ تمایلی برای آزادشدن ندارند؛ لذا مکان‌های مثبت کمتری به‌وجود آمده و در نتیجه عمل جذب به مقدار کمتری انجام می‌پذیرد؛ به‌عبارت دیگر، در pH زیر pH_{zpc} (نقطهٔ صفربار جاذب)، شارژ سطح جاذب مثبت است و بنابراین شارژ مثبت، مناسب برای جذب آنیون‌های کروم شش‌ظرفیتی است. حال در pH بالاتر از pH_{zpc}، شارژ سطح جاذب منفی شده و در نتیجه، جذب آنیون‌های کروم کاهش یافته است. همچنین در pH بالاتر، یون‌های هیدروکسیل در محلول زیاد می‌شوند و یا یون‌های کروم برای جذب بر روی سایت‌های فعال جاذب رقابت می‌نماید و جذب کروم کاهش می‌یابد (۱۵). از آنجایی که مقدار pH_{zpc} جاذب‌های مورد استفاده، در محدوده ۲ به‌دست آمده است، کاهش راندمان جذب در شرایط قلیایی منطقی خواهد بود. Sika و همکاران (۲۰۱۰)، موسوی و همکاران (۲۰۱۰)، Songwong و همکاران (۲۰۰۹) و نیز خزاعی و همکاران (۲۰۱۱)، طی تحقیقات جداگانه‌ای، به نتیجه‌ای مشابه با نتیجه این تحقیق دست یافتند (۱۳، ۱۶– ۱۸).

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها، حذف کروم شش‌ظرفیتی، با افزایش مقدار جاذب زیستی، افزایش می‌یابد. در مطالعات متعددی که بر روی جذب یون‌های محلول فلزات سنگین توسط جاذب‌های مختلف انجام شده است، مقدار جاذب به‌کار رفته، به‌عنوان یکی از عوامل مؤثّر بر فرایند جذب سطحی فلزات سنگین، معرفی و اثر آن بررسی شد.

Selvi در سال ۲۰۰۱، Garg در سال ۲۰۰۴، موسوی و همکاران در سال ۲۰۱۰ و تقی‌زاده و همکاران نیز در سال ۲۰۱۲، به نتایج مشابه در این زمینه رسیدند (۱۷، ۱۹، ۲۱). در این آزمایش، با در نظرگرفتن مقادیر ثابتی برای سایر پارامترها، یافتن مقداری از جاذب که راندمان جذب فلز در آن بیشینه باشد، مد نظر بوده است.

همانگونه که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار خاکستر جاذب، درصد حذف، ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. پس از چندین بار تکرار آزمایش‌ها، مشخص گردید که با افزایش دوز خاکستر جاذب، میزان pH افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف کاهش می‌یابد. این تغییر را می‌توان اینگونه توجیه نمود که در اثر گرمای کوره برای خاکستر نمودن جاذب‌ها، برخی از پیوندهای گروه‌های عاملی بازی، سست شده و در حین اختلاط با محلول کروم به مدت یک ساعت، این پیوندها شکسته می‌شوند و عامل‌های بازی بر عامل‌های اسیدی محلول غلبه می‌نمایند؛ بنابراین pH محلول بازی می‌شود و درصد حذف، کاهش می‌یابد (نمودار ۴).

در بررسی نتایج آزمایش تعیین مقدار بهینه جاذب و ظرفیت جذب تعادلی (نمودار ۳ و ۵) نیز برتری جاذب زیستی نسبت به خاکستر جاذب، به خوبی قابل مشاهده است.

نمودار ۶ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی، میزان درصد حذف این فلز سنگین در محلول کاهش می‌یابد. دلیل این امر این است که جاذب‌ها، دارای تعداد محل‌های فعال محدودی هستند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند. با کاهش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی، مقدار یون‌های فلزی موجود در محلول کاهش می‌یابد؛ بنابراین درصد بالایی از یون‌ها جذب جاذب می‌شوند (۲۲). در غلظت‌های پایین، به‌دلیل اینکه عامل محدودکننده جذب، غلظت محلول می‌باشد، ظرفیت جذب جاذب، نقش کمی در کارایی حذف کروم دارد و بالعکس واحد جرم جاذب در جذب کروم در غلظت‌های بالاتر نقش مهمتری دارد. این ممکن

است به‌دلیل افزایش تعداد یون‌های کروم شش‌ظرفیتی برای اتصال سایت‌های موجود در سطح جاذب باشد.

در تحقیقات انجام‌گرفته بر روی جذب یون‌های محلول فلزات سنگین توسط جاذب‌های مختلف، اغلب تأثیر غلظت اولیه فلزات سنگین بر میزان جذب این یون‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در بیشتر موارد، نتیجه مطالعات و بررسی‌های مذکور این بوده است که با افزایش غلظت فلزات سنگین در محلول، راندمان حذف آن کاهش می‌یابد.

Song wang و همکاران و نیز سمرقندی و همکاران، تحقیقاتی در این زمینه انجام دادند که نتایج حاصل از آنها، مشخص ساخت که کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی، با افزایش غلظت اولیه کروم کاهش یافت (۱۶، ۲۳). در این مرحله نیز جاذب زیستی، نقشی بارزتری نسبت به خاکستر جاذب داشت. درصد حذف در جاذب زیستی، با تغییرات غلظت کروم شش‌ظرفیتی از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، از ۹۹/۶۶٪ به ۶۱/۱۹٪ رسید. این تغییرات درصد حذف در جاذب خاکسترشده به‌ترتیب: ۷۸/۹۳٪ و ۳۷/۰۱٪ بوده است.

با توجه به نتایج ارائه‌شده در نمودارهای مربوط به زمان تماس و درصد حذف، به وضوح مشخص است که جذب در دقایق اول سریع بوده و یک شیب تند در نمودار دیده می‌شود که مربوط به جذب فیزیکی می‌باشد؛ سپس شیب، کمی ملایم‌تر می‌شود که آن هم به‌دلیل مقاومت در برابر نفوذ می‌باشد؛ به‌طوری‌که پس از مدتی که سایت‌های خالی توسط یون‌های فلز اشغال گردید، نیروهای دافعه‌ای میان بالک سیال و مولکول‌های جذب‌شونده ایجاد می‌شود و مقدار رشد جذب کاهش می‌یابد؛ در نهایت، جذب به حالت اشباع می‌رسد که از این زمان به بعد، با افزایش زمان، میزان جذب افزایش نمی‌یابد که این زمان، زمان تعادل بوده و میزان جذب پس از آن ثابت می‌باشد یا اندکی کاهش می‌یابد که این کاهش جذب ممکن است به علت واجذب باشد (۲۴). تقی‌زاده و همکاران در سال ۱۳۹۰ و Altun در سال ۲۰۱۲ نیز به نتایجی مشابه با نتیجه این مرحله از این تحقیق دست یافتند (۲۱، ۲۵).

با افزایش دما، میزان درصد حذف نیز افزایش چشمگیری می‌یابد. در طی مطالعات بسیاری که در این خصوص انجام گرفته، مشخص شده است که فرایند جذب سطحی، یک فرایند گرماگیر است؛ بنابراین می‌توان دلیل افزایش درصد حذف در این قسمت را افزایش سرعت واکنش جذب به علت گرماگیربودن این فرایند دانست؛ این در حالی است که جاذب زیستی، از دمای ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد، جهشی قابل توجه می‌یابد. موسوی در سال ۲۰۱۰ و خزاعی و همکاران نیز در سال ۱۳۹۰، تحقیقاتی در این زمینه انجام دادند که نتایج مطالعات آنها نشان داد، افزایش دما سبب افزایش جذب می‌گردد (۱۷– ۱۸).

جاذب زیستی پوسته سبز بادام، در دو مرحله آخر (زمان تماس و دما) نیز روندی چشمگیرتر نسبت به خاکستر جاذب از خود نشان داد؛ به‌طوری‌که درصد حذف در جاذب زیستی، با افزایش زمان تماس (از ۱ تا ۶۰ دقیقه)، از ۶۲ به ۹۹/۸۴ درصد افزایش یافت و این روند در جاذب خاکسترشده، از ۴۳/۳۲ به ۷۹/۸۸ درصد رسید.

با افزایش دما از ۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز درصد حذف افزایش یافت که این روند در جاذب زیستی از ۶۸/۵۸ تا ۹۹/۹۱ درصد و در جاذب خاکسترشده از ۴۳/۰۷ تا ۸۶/۷۱ درصد بود.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که میزان حذف فلز کروم شش‌ظرفیتی توسط جاذب زیستی پوسته سبز بادام در مقایسه با خاکستر حاصل از سوزاندن آن، بسیار بیشتر و مؤثّرتر است و بیشترین درصدهای حذف در هر دو نوع جاذب، پس از ۶۰ دقیقه اختلاط، در pH برابر با ۲ حاصل شد.

پس از بررسی m و qe و درصد حذف، مشخص شد که جاذب زیستی به خودی خود، می‌تواند در غلظت معمول کروم شش‌ظرفیتی در فاضلاب‌های صنعتی، تقریباً، درصد حذفی

معادل با استانداردهای تخلیه به محیط زیست را فراهم نماید، اما خاکستر جاذب این امکان را به صورت بالقوّه ندارد.

منابع:

1- Cavaseno V. Industrial wastewater and solid waste engineering. New York: Chemical Engineering; 1980.

2- Cheremisinoff NP. Handbook of water and wastewater treatment technologies. Butterworth-Heinemann, Technology & Engineering; 2002.

3- Malkoc E, Nuhoglu Y, Dundar M. Adsorption of chromium (VI)on pomace¬-¬An olive oil industrywaste: Batch and column studies. J Hazard Mater. 2006; 138(1): 142-51.

4- Park S, Jung WY. Removal of chromium by activated carbon fibers plated with coppermetal. Carbon Science. 2001; 2(1): 15-21.

5- World Health Organization. Guidelines for drinking water quality. 4nd ed: World Health Organization; 2011.

6- Newman MC, Mclntosh AW. Metal Ecotoxicology: Concepts and application. 1st ed. Chelsea: Lewis Publishers; 1991.

7- Hespanhol I, Prost AME. WHO guidelines and national standards for reuse and water quality. Water Res. 1994; 28(1): 119-24.

8- Agarwal GS, Bhuptawat HK, Chaudhari S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. Bioresour Technol. 2006; 97(7): 949-56.

9- Ribeiro AB, Mateus EP, Ottosen LM, Bech-Nielsen, G. Electrodialytic removal of Cu, Cr,and as from chromatid copper arsenate treated timber waste. Environ Sci Technol. 2000; 34(5): 784-8.

10- Mahajan G, Sud D. Kinetics and equilibrium studies of cr(vi) metal ion remediation by arachis hypogea shells: a green approach. BioResources. 2011; 6(3): 3324-38.

11- Zezoli MA, Ebrahimi P, Bagheri Ardebilian M. Application of Agricultural fruit skin Waste Remainders in Removal of Cr and Cd From aqueous solution. The 1st international conference and 6th national congress on waste Management; 2012; April 22-23, Mashhad, Iran. [Persian]

12- Mohamadkhah A, Mir Abdolazimi M, Ansari R, Zanjancji MA. Removal of Cr6+ By The Help Of Rice Husk. Journal of Iran plating. 2009; 51: 20-2. [Persian]

13- Alfa-Sika MSL, Liu F, Chen H. Optimization of key parameters for chromium (VI) removal from aqueous solution using activated charcoal. Journal of Solid Science and Environmental management. 2010; 1(3): 55-62.

14- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 22th ed. Washington Dc: American Public Health Association; 2013.

15- Sahranavard M, Ahmadpour A, Doosti MR. Biosorption of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions using Almond Green Hull as a Low-Cost Biosorbent. European Journal of Scientific Research. 2011; 58(3): 392-400.

16- Wang XS, Li ZZ, Tao SR. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. J Environ Manage. 2009; 90(2):721-9.

17- Mossavi Gh, Barikbin B. Bio sorption of Cr(VI) from industrial waste water onto pistachio hull waste biomass. Chem Eng J. 2010; 162(3): 893-900.

18- Khazaei I. Removal of Cr6+ from Aquatic Solution by Using Natural Adsorbent, Sawdust and Artichoke. International Conference on Water and Wastewater with Focus on Privatization and Benchmarking; 2011; April 27-28, Tehran, Iran. [Persian]

19- Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewater by adsorption on to activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Bioresour Technol. 2001; 76(1): 63-5.

20- Garg VK, Gupta R, Kumar R, Gupta RK. Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. Bioresour Technol. 2004; 92(1): 79-81.

21- Taghizadeh A, khodadadi M, Shahriary T, Dorri H, zaferanieh M, khosravi R. Investigation of hexavalent chromium removal from Synthetic wastewater by using Peaganum. Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2012; 19(2): 173-81. [Persian]

22- Shamohammadi heidari Z. Lead Removal from Aqueous Solutions Using Low-cost Adsorbents. Journal of Water & Wastewater. 2010; 75: 45-50. [Persian]

23- Samarghandi MR, Azizian S, Shirzad Sibani 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 and Health Services. 2010; 16(4); 61-7. [Persian]

24- Alowitz MJ, Scherer MM. Kinetics of nitrate, nitrite and Cr (VI) reduction by iron metal. Environ Sci Technol. 2002; 36(3): 299-306.

25- Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr (II) from aqueous solutions by modified walnut shells. Food Chem. 2012; 132(2): 693-700.

Abstract *Original Article*

Investigation of Cr(VI) removal from aqueous solutionsefficiency by almond green hull and its ash

Negin Nasseh[1], Lobat Taghavi[2], Behnam Barikbin[3], Alireza Harifi[4]

Background and Aim: Hexavalent chromium is a metal, which causes harmful effects in surface and ground water, Its removal from contaminated water and waste water has received a great deal of interest in recent years. Thus, theaim of the presentstudy was a comparative analysis of the application of green almond hull and its resultant ash inremovingchromium from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this experimental study, the effects of variables such as pH of adsorbent dose, initial chromium concentration, contact time, temperature, and adsorbent characteristics of almond hull and its resultant ash on removing of chromium from aqueous solutions were investigated. Experiments were intermittently performed in batch reactor on Shaker. Finally, in order to assess the obtained samples colorimetricmethod using UV/V Spectrophotometer $T80^{+}$ set, at a wavelength of 540, was applied.

Results: The most efficient removal of hexavalent chromium occurred when pH was 2. Furthermore, it was found that removal percentage increased parallel to contact time and temperature. But, when the bioabsorbent and the resultant ash were used, a decrease in the initial hexavalent chromium density from 100 to 10mg/lit led to a decrease in the removal percentage from 99/66% to 61/19% and 78/93% to 37/01%, respectively. It was found that by increasing the absorbent dose (i.e. the bioabsorbent) the removing percentage tended to its extreme level (100%). However, when the absorbent ash was used, removing percentage increased at first, but then it decreased.

Conclusion: Both almond green hull and its resultant ash are agents which cause effective removing of hexavalent chromium from aqueous solutions.

Key Words: Aqueous solutions, Hexavalent chromium, Almond green hull, Adsorption

Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2013; 20 (3): 220-232.

Received: July 7, 2013 ***Accepted: September 28, 2013***

[1] *M.Sc. Students in Environment, Department of Environment and Energy, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.*
[2] *Assistant Professor, Department of Environment and Energy, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.*
[3] *Corresponding author, Member of Social Determinants of Health Research Center, Assistant Professor, Faculty of Public Health, Birjand University of Medical Science, Birjand, Iran B_Barikbin@yahoo.com*
[4] *Assistant Professor, Department of Chemistry, Kharazmi University, Karaj, Iran.*