

## Investigating the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by functionalized carbon derived from rice husk

Ardalan Alikhanian<sup>1</sup>, Behnam Barikbin<sup>2</sup>

**Background and Aim:** Hexavalent chromium is a heavy metal with harmful effects on surface and ground water. Its removal from contaminated water and waste water has received great interest in recent years. This study aimed to evaluate the absorption of hexavalent chromium from aquatic environments using functionalized carbon produced from rice husk as an inexpensive and biological adsorbent.

**Materials and Methods:** This experimental study investigated the effects of pH (2-10), adsorbent dose (5-20 g/l), initial chromium concentration (5-20 mg/l), contact time (5-60 min), temperature (1-40 °C), and mixing rate (100-500 rpm) on removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using functionalized carbon made from rice husk. The results of absorption in equilibrium conditions were analyzed by Langmuir isotherm model. UV/V Spectrophotometer T80+ was employed to assess the obtained samples of hexavalent chromium at a wavelength of 540. The diagrams were drawn using the Excel software.

**Results:** The most efficient removal of hexavalent chromium occurred at pH=2 and optimal dose of 10 g/l. As the initial hexavalent chromium concentration increased from 5 to 20 mg/lit, the removal percentage from reduced from 97.3 to 85.7%. Additionally, along with increased contact time and mixing speed, the removal efficiency improved.

**Conclusion:** Functionalized carbon derived from rice husk with a maximum efficiency of 97% is very effective in the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions.

**Key Words:** Adsorbent, Hexavalent chromium, Functionalized carbon produced from rice husk

*Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2017; 24(3): 236-242.*

*Received: January 6, 2017*

*Accepted: February 6, 2017*

---

<sup>1</sup> Member of the Student Research Committee, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

<sup>2</sup> **Corresponding Author;** Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.  
Email: B\_Barikbin@yahoo.com Tel: +985632395100 Fax: +985631631651

# بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن عامل‌دار تهیه‌شده از پوسته برنج

اردلان علیخانیان<sup>۱</sup>، بهنام باریک‌بین<sup>۲</sup>

## چکیده

**زمینه و هدف:** کروم شش ظرفیتی، فلزی است که در آب‌های سطحی و زیرزمینی، مخاطرات جدی 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 جذب سطحی فلز سنگین کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از کربن عامل‌دار تهیه‌شده از پوسته برنج به‌عنوان جاذب ارزان قیمت و زیستی بود.

**روش تحقیق:** در این مطالعه آزمایشگاهی اثر پارامترهای pH (۲-۱۰)، مقدار ماده جاذب (۵-۲۰ گرم در لیتر)، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (۵-۲۰ میلی گرم در لیتر)، زمان تماس (۵-۶۰ دقیقه)، دما (۱۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد) و سرعت اختلاط (۵۰-۱۰۰ دور در دقیقه) در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن عامل‌دار تهیه‌شده از پوسته برنج بررسی شد. نتایج حاصل از جذب در شرایط تعادل، توسط مدل ایزوترم لانگمیر تحلیل گردید. برای سنجش کروم شش ظرفیتی از اسپکتروفتومتر UV/Vis Spectrophotometer (T80+) در طول موج ۵۴۰ nm استفاده شد و نمودارها توسط نرم‌افزار Excel رسم گردید.

**یافته‌ها:** بیشترین حذف کروم شش ظرفیتی در pH=۲ و دوز بهینه ۱۰ گرم بر لیتر به‌دست آمد. همچنین با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از ۵ میلی گرم در لیتر به ۲۰ میلی گرم در لیتر، درصد حذف از ۹۷/۳ درصد به ۸۵/۷ درصد کاهش یافت. سایر نتایج حاکی از آن بود که با افزایش زمان تماس و سرعت اختلاط، کارایی حذف افزایش یافت.

**نتیجه‌گیری:** استفاده از کربن عامل‌دار تهیه‌شده از پوسته برنج با حداکثر راندمان حذف ۹۷ درصد، روشی مؤثر برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی است.

**واژه‌های کلیدی:** جاذب، کروم شش ظرفیتی، کربن عامل‌دار تهیه‌شده از پوسته برنج

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۶؛ ۲۴(۳): ۲۳۶-۲۴۲.

پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۸

دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۷

<sup>۱</sup> عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

<sup>۲</sup> نویسنده مسؤول؛ مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

آدرس: خراسان جنوبی- بیرجند- دانشگاه علوم پزشکی بیرجند- دانشکده بهداشت

تلفن ۰۵۶۳۳۹۵۱۰۰ نمابر ۰۵۶۳۱۶۳۱۶۵۱ پست الکترونیکی: B\_Barikbin@yahoo.com

## مقدمه

پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین، مهمترین مشکلی است که در بسیاری از جوامع صنعتی وجود دارد. این پساب‌ها علاوه بر اینکه به صورت زیستی تجزیه نمی‌شوند، به شدت سمی و در غلظت‌های بسیار کم در زنجیره غذایی و در بدن موجودات زنده تجمع پیدا می‌کنند. یکی از مهمترین فلزات سمی «کروم»، به خصوص کروم شش ظرفیتی است که از طریق فاضلاب صنایعی همچون: آب‌کاری، معدن‌کاری، تولید آهن و فولاد، چرم‌سازی، رنگ و مواد نسوز، وارد منابع آبی می‌شود.

کروم، باعث ایجاد اختلال در کار کبد، کلیه و ریه می‌شود. سازمان جهانی بهداشت، سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی در انسان را تأیید کرده است. حد مجاز کروم شش ظرفیتی برای تخلیه به چاه، ۰/۱ میلی گرم در لیتر و برای آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی گرم در لیتر اعلام شده است. در مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به شماره ۱۰۵۳ نیز غلظت کروم در آب آشامیدنی ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر تعیین شده است. بنابراین حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب‌ها قبل از تخلیه به محیط، امری ضروری می‌باشد. برای این منظور، دامنه وسیعی از مواد طبیعی و سنتتیک برای جذب کروم، مورد آزمایش قرار گرفته است؛ ضمن آنکه نیاز است تا با استفاده از توسعه مواد ارزان قیمت و در دسترس، حذف کروم را به طور اقتصادی و کارآمد به انجام رساند (۱).

اجزای تشکیل دهنده کربن فعال شده از پوسته برنج، به علت دارا بودن گروه‌های عاملی از قبیل: هیدروکسیل، کربوکسیل، فنل؛ میل ترکیبی قوی با فلزات سنگین دارد. پوسته برنج که در فرآیند تهیه برنج تولید می‌گردد، به عنوان یک جاذب طبیعی و ارزان قیمت به راحتی قابل دسترس می‌باشد (۲).

## روش تحقیق

این مطالعه، یک بررسی آزمایشگاهی از نوع کاربردی

می‌باشد که به صورت سیستم ناپیوسته، در آزمایشگاه شیمی و آب فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بیرجند انجام گردید.

پوسته برنج بعد از تهیه و آماده سازی، با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد؛ سپس به روش سوزاندن (دمای ۵۵۰ سانتی گراد در مدت ۲ ساعت) خشک و به کربن تبدیل شد و با استفاده از KOH و HCL عامل دار گردید. به منظور تولید کربن عامل دار شده به روش شیمیایی، ۵۰ گرم از کربن پوسته برنج با محلول پتاسیم هیدرواکساید که حاوی ۳۰ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال بود، در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری مخلوط گردید. نسبت جرمی ( $W/W$ ) پتاسیم هیدرواکساید به آب و کربن پوسته برنج ۱:۴:۴ (۱۲/۵) گرم KOH حاوی ۳۰ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال، ۵۰ گرم آب و ۵۰ گرم کربن پوسته برنج) در نظر گرفته شد.

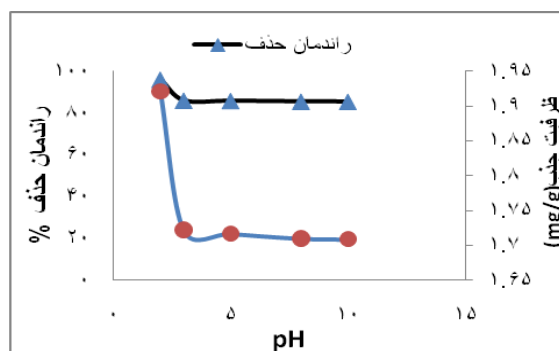
ظرف شیشه‌های حاوی کربن پوسته برنج و محلول پتاسیم هیدرواکساید توسط همزن - هیتر با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت به هم زده شد (با کمک مگنت و هیتر برای همزدن بهتر). به منظور خشک شدن دوغاب پتاسیم هیدرواکساید و کربن پوسته برنج، از آن با دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت استفاده شد. فرآورده به دست آمده با ۲۵۰ میلی لیتر از محلول اسید هیدروکلریدریک ۰/۵ نرمال در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه شستشو و توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر و کربن عامل دار به دست آمده با آب مقطر (تا pH پساب به بالای ۶) شستشو داده شد. در نهایت محصول به دست آمده به منظور خشک شدن، به طور مجدد در آن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۲۴ ساعت قرار داده شد.

آنالیز نمونه‌ها بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۳). نمودارها توسط نرم افزار Excel رسم گردید.

## یافته‌ها

## ۱) تأثیر pH بر روی حذف کروم شش ظرفیتی:

تغییرات pH محلول، کاهش محسوسی در جذب کروم شش ظرفیتی نشان داد؛ به طوری که با افزایش pH از ۲ به ۱۰، راندمان حذف کروم شش ظرفیتی از ۹۶/۰۸ به ۸۵/۴۵ درصد کاهش یافت (نمودار ۱). در نهایت pH=۲ به عنوان بهینه برای ادامه آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

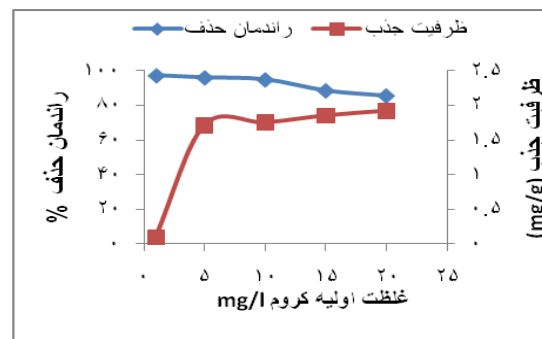


نمودار ۱- تأثیر تغییرات pH و ظرفیت جذب بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی (غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۵mg/l، مقدار ماده جاذب ۱۰g/l، زمان تماس ۲۰ دقیقه، سرعت اختلاط ۳۰۰rpm، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد)

## ۲) تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی

## کارایی حذف:

با توجه به نمودار ۲، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش یافت؛ به گونه‌ای که با افزایش غلظت از ۱ mg/l به ۲۰ mg/l، کارایی حذف از ۹۷/۳ به ۸۵/۷٪ کاهش یافت.

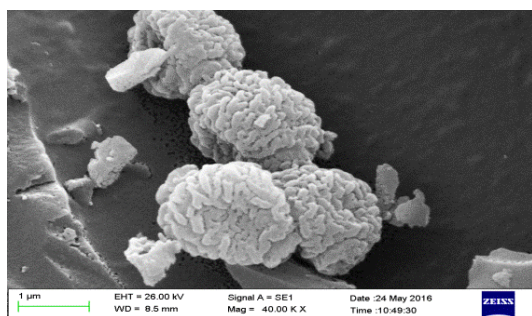


نمودار ۲- تأثیر تغییرات اولیه کروم شش ظرفیتی و ظرفیت جذب بر راندمان حذف (pH=۲، مقدار ماده جاذب ۱۰g/l، زمان تماس ۲۰ دقیقه، سرعت اختلاط ۳۰۰ rpm، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد)

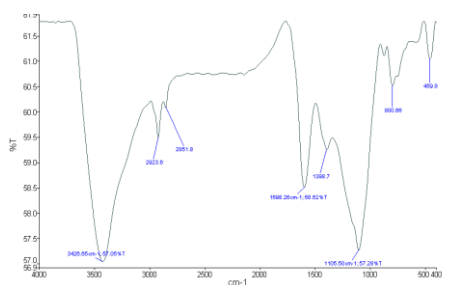
شکل الف تصویر الکترونی (SEM) کربن عامل‌دار تهیه شده از پوسته برنج بعد از تماس با کروم شش ظرفیتی با بزرگ‌نمایی ۵kx را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مشخص می‌شود که سطح جاذب‌ها، دارای خلل و فرج عمقی است.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) برای کربن عامل‌دار تهیه شده از پوسته برنج بعد از تماس با کروم شش ظرفیتی، در شکل ب آورده شده است. در این شکل، باندهای پهنی که در محدوده  $3200$  تا  $3600$   $\text{cm}^{-1}$  تشکیل شدند، مربوط به گروه‌های OH- می‌باشند. همچنین طیف  $1096/51$   $\text{cm}^{-1}$  C-O نیز بعد از جذب کروم شش ظرفیتی به  $1105/50$   $\text{cm}^{-1}$  تغییر پیدا نمود که نشان از تقویت باند C-O دارد.

(الف)

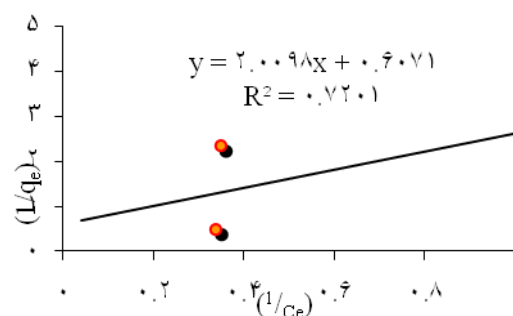


(ب)



## نتیجه مدل ایزوترم Langmuir:

الگوی لانگمویر برای جذب تعادلی عنصر کروم شش ظرفیتی بر سطح کربن عامل‌دار تهیه‌شده از پوسته برنج، قابل تطبیق‌تر بود. روند جذب توسط جاذب نیز از نوع شیمیایی و با ضریب همبستگی  $R^2 = 0.7201$  به صورت تک‌لایه اتفاق افتاد.



## بحث

یکی از عوامل مؤثر در فرآیند جذب، pH محیط می‌باشد. نتایج اثر pHهای مختلف بر روی مقدار جذب کروم با استفاده از جاذب کربن عامل‌دار تهیه‌شده از پوسته برنج که در نمودار یک ارائه شده است، نشان داد که مقدار جذب کروم شش ظرفیتی با افزایش pH برای جاذب کاهش یافت. این امر به این دلیل است که کروم شش ظرفیتی در شکل‌های مختلفی از جمله:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ،  $\text{HCrO}_4^-$ ،  $\text{CrO}_4^{2-}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  در محلول وجود دارد. پایداری این حالت‌ها به pH سیستم بستگی دارد. شکل فعال کروم برای فرآیند جذب، « $\text{HCrO}_4^-$ » می‌باشد که این حالت فقط در pHهای پایین پایدار می‌باشد؛ بنابراین با افزایش pH، غلظت این شکل کروم کاهش یافته و مقدار جذب نیز کاهش می‌یابد. در pH زیر  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  (نقطه صفر بار جاذب) شارژ سطح جاذب مثبت است و بنابراین شارژ مثبت، مناسب برای جذب آنیون‌های کروم شش ظرفیتی است. حال در pH بالاتر از  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ، شارژ سطح جاذب منفی شده و در نتیجه، جذب آنیون‌های کروم کاهش یافته است. نتایج مطالعه حاضر در این زمینه با نتایج مطالعات انجام‌گرفته

توسط باریک‌بین و همکاران (۱۳۹۲)، Bansal و همکاران (۲۰۰۹) و Songwong و همکاران (۲۰۰۹) هم‌خوانی دارد (۴-۶).

نمودار ۲، بررسی اثر غلظت اولیه کروم را نشان می‌دهد. بر طبق این نمودار، با افزایش غلظت کروم از ۱ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف کاهش یافت. علت این موضوع، محدودیت تعداد محل‌های فعال جاذب می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه، محل‌های فعال جاذب توسط آلاینده، سریع‌تر اشباع شده و موجب کاهش کارایی فرآیند می‌شود. Gupta و همکاران در سال ۲۰۰۹ نشان دادند، کارایی حذف کروم شش ظرفیتی توسط خاک‌اره، با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش یافت (۷). همچنین سمرقندی و همکاران نشان دادند که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی، با افزایش غلظت اولیه کروم کاهش یافت (۸). در مطالعه دیگری، موسوی و همکاران در سال ۲۰۱۰ به نتایج مشابه با نتایج این مطالعه رسیدند (۹).

در بررسی متغیر مقدار جاذب، با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف برای جاذب کربن عامل‌دار شده از پوسته برنج افزایش یافت؛ بنابراین با افزایش جاذب، سطح جاذب افزایش پیدا کرد و در نتیجه آن، محل‌های در دسترس برای جذب آلاینده افزایش یافت. در مطالعه Sharma و Singh در سال ۲۰۰۸ مشخص شد که با افزایش دوز پوسته برنج، درصد حذف فلز روی از محلول افزایش می‌یابد (۱۰). نتایج مطالعه Sharma و Singh در این زمینه با نتایج مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد.

بر اساس داده‌های حاصل از این مطالعه با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش یافت که به دلیل افزایش احتمال تماس آلاینده با سطح جاذب می‌باشد. میزان جذب در زمان‌های اولیه افزایش و سپس کاهش یافت که نشان‌دهنده نزدیک‌شدن واکنش به حالت تعادل است و در نهایت به تعادل رسید. Gao و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که با گذشت زمان، راندمان جذب یون کروم شش ظرفیتی در ابتدا

### نتیجه گیری

به طور کلی نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که زمان تماس، مقدار جاذب و سرعت اختلاط بیشترین تأثیر در جذب کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی دارد. با توجه به حداکثر راندمان ۹۷٪، استفاده از کربن عامل دار تهیه شده از پوسته برنج روش مؤثری در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی است. بنابراین استفاده از کربن عامل دار تهیه شده از پوسته برنج را می توان روشی مؤثر و ارزان قیمت برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی دانست.

### تقدیر و تشکر

این مطالعه برگرفته از پایان نامه اردلان علیخانیان، دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، با کد اخلاق: Ir.bums.1394.309 می باشد.

بدین وسیله از معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی بیرجند به خاطر حمایت های مالی در اجرای این پژوهش و نیز از کلیه کارکنان آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی دانشکده بهداشت برای همکاری در این تحقیق، قدردانی می گردد.

افزایش و سپس کاهش یافت و در ادامه به تعادل رسید (۱۱) که با مطالعه انجام گرفته همخوانی دارد.

در بررسی متغیر سرعت اختلاط، با افزایش سرعت اختلاط، مقدار جذب برای جاذب افزایش یافت. دلیل افزایش مقدار جذب با افزایش سرعت اختلاط می تواند به دلیل افزایش سرعت و جابجایی جاذب در محیط باشد که باعث می شود سرعت تماس با آلاینده ها افزایش یابد. Albadarin و همکاران در سال ۲۰۱۱ نتیجه گرفتند که با افزایش سرعت اختلاط از ۱۰۰ به ۲۰۰ دور بر دقیقه، ظرفیت جذب به ترتیب: از ۱۰/۰۵ به ۱۰/۶۷ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد (۱۲) که با مطالعه انجام گرفته همخوانی دارد.

بررسی متغیر دما در این پژوهش نشان داد که تغییرات دما تأثیر محسوسی بر فرآیند جذب کروم از محلول آبی ندارد. خزاعی و همکاران در سال ۱۳۹۰، نشان دادند که افزایش دما سبب افزایش جذب می گردد (۱۳) که با نتایج حاصل از مطالعه حاضر همخوانی ندارد.

### منابع:

- 1- Klimaviciute R, Bendoraitiene J, Rutkaite R, Zemaitaitis A. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross linked starches of different botanic origins. J Hazard Mater. 2010; 181(1-3): 624-32.
- 2- Norton L, Baskaran K, McKenzie T. Biosorption of zinc from aqueous solutions using Biosolids. Adv Environ Res. 2004; 8(3): 629-35.
- 3- Classer L, Greenberg A, Eaton A. Standard method for the examination of water and wastewater. 21<sup>th</sup> ed: Washington DC: the American Water Works Association; 2005.
- 4- Nasseh N, Taghavi L, Barikbin B, Harifi A. Investigation of Cr(VI) removal from aqueous solutions efficiency by almond green hull and its ash. J Birjand Univ Med Sci. 2013; 20(3): 220-32. [Persian]
- 5- Bansal M, Singh D, Garg VK. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes carbons. J Hazard Mater. 2009; 171(1-3): 83-92.
- 6- Wang XS, Li ZZ, Tao SR. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. J Environ Manage. 2009; 90(2): 721-9.
- 7- 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.
- 8- Samarghandi M, Azizian S, Shirzad Siboni M. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified Holly Sawdust: A Study of Equilibrium and Kinetics. J Hamadan Univ Med Sci. 2010; 16(4): 61-7. [Persian].

- 9- 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.
- 10- Sharma N, Singh J. Removal of Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solution using rice (*Oryza sativa*) husk in a sequential bed adsorption column. In: Sengupta M, Dalwani R (eds). Proceedings of Taal2007: The 12th World Lake Conference; 2008. pp: 944-951. Available at: <http://www.moef.nic.in/sites/default/files/nlcp/G%20-%20Pollution%20Abatement/G-12.pdf>
- 11- Gao H, Liu Y, Zeng G, Xu W, Xia W. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-Rice straw. J Hazard Mater. 150(2); 446-52.
- 12- Albadarin AB, Mangwandi C, Al-Muhtaseb AaH, et al. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. Chem Eng J. 2012; 179: 193-202.
- 13- Khazaei I. Removal of Cr<sup>6+</sup> 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]