

## ارزیابی کارایی، رفتار سینتیکی و ایزوترمی جذب کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب‌های زیستی (پوست میوه درخت بلوط، انار و تخم‌مرغ)

عیسی سلگی<sup>۱\*</sup>، مسعود حاتمی‌منش<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۱۲، ش.ص: ۹۰-۷۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۱۱)

### چکیده

فلز کروم یکی از آلاینده‌های مهم محیط‌های آبی است که در غلظت‌های زیاد، موجب ایجاد تهدیدات و خطرات اکولوژیکی بسیاری برای سلامت جامعه انسانی می‌شود. از این‌رو، حذف آن از محیط‌های آبی بسیار ضروری است. بنابراین هدف مطالعه حاضر، بررسی حذف کروم شش ظرفیتی توسط جاذب‌های زیستی (پوست میوه درخت بلوط، انار و تخم‌مرغ) و مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب آن‌ها می‌باشد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه حذف کروم متغیرهای موثر بر فرآیند جذب مانند pH، سرعت هم‌زدن، زمان واکنش و غلظت اولیه ماده جاذب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین جهت انجام مطالعه سینتیکی و ایزوترمی جذب کروم از مدل‌های خطی سینتیک شبه مرتبه اول و دوم و ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب، زمان تماس و سرعت هم‌زدن راندمان حذف افزایش می‌یابد و با تغییر pH بسته به نوع جاذب راندمان جذب تغییر می‌کند و بیش‌ترین راندمان جذب برای پوست تخم‌مرغ، بلوط و انار به ترتیب در pH برابر ۱۰، ۴ و ۲ بدست آمد. سینتیک جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم برای هر سه جاذب و ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ برای پوست تخم‌مرغ و انار و برای پوست بلوط از مدل لانگمیر تطابق بیشتری را نشان داد. براساس نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت به ترتیب پوست تخم‌مرغ، پوست میوه بلوط و انار کارایی بالاتری در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی دارند.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، کروم، سینتیک جذب، ایزوترم جذب.

<sup>۱</sup> - دانشیار محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه ملایر، همدان، ایران

<sup>۲</sup> - دانشجوی دکتری محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه ملایر، همدان، ایران

\*- نویسنده مسئول مقاله: e.solgi@yahoo.com

## بیشگفتار

امروزه کمبود منابع آبی و آلودگی آن‌ها به آلاینده‌های مختلف نظیر فلزات سنگین یکی از مشکلات و بحران‌های جدی تهدید کننده سلامتی انسان‌ها، محیط زیست و زنجیره غذایی آن است [۱]. فلزات سنگین از جمله رایج-ترین آلاینده‌های طبیعی و انسانی هستند که به مقادیر مختلف در محیط‌های آبی و فاضلاب‌های شهری، صنعتی، کشاورزی و ... یافت می‌شوند و سبب آسیب و مخاطرات اکولوژیکی فراوانی برای موجودات زنده می‌شوند [۲]. آلودگی محیط‌زیست به فلزات سنگین، به دلیل پایداری، سمیت زیاد، تجمع‌پذیری و عدم تجزیه‌پذیری زیستی آن‌ها در بدن موجودات زنده، سرطان‌زا و جهش‌زا بودن این ترکیبات به عنوان یک مشکل و نگرانی عمده جهانی تبدیل شده است [۳ و ۱]. به طوری که امروزه این آلاینده‌ها در تمامی عرصه‌های آبی، خاکی و سطوح مختلف زنجیره غذایی انسانی و حیوانی یافت می‌شوند [۴]. این عناصر با ورود به بدن موجودات زنده به دلیل قابلیت تجمع‌پذیری در بدن آن‌ها و در نتیجه ورود به زنجیره غذایی انسان قادرند به انسان منتقل و سلامتی وی را به شدت تهدید نمایند [۵]. به همین جهت بررسی میزان غلظت، حذف و کاهش این آلاینده‌ها از محیط‌های مختلف به‌ویژه بوم-سازگان‌های آبی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می‌باشد.

فلزات سنگین انواع مختلفی دارد که در بین آن‌ها کروم شش ظرفیتی به عنوان یکی از آلاینده‌های مهم محیط زیست محسوب می‌شود. کروم یکی از آلاینده‌های فلزی است که از طریق مصرف آب آشامیدنی و زنجیره غذایی وارد بدن انسان می‌شود و تاثیر فراوانی بر سلامت انسان و جوامع زیستی دارد [۶ و ۷]. این فلز از طریق فرایندهای طبیعی و فعالیت‌های انسانی مختلف نظیر آبکاری فلزات، فاضلاب شهری، کشاورزی و صنعتی، رواناب شهری، تولید محصولات نظیر پلاستیک، صنعت رنگ‌رزی، صنعت هوا و فضا و ... وارد محیط زیست آبی شده و در نتیجه به زنجیره غذایی آبی وارد شده و در نهایت به طریق مختلف وارد بدن انسان می‌گردد [۸]. کروم پس از ورود به بدن انسان به دلیل خواص نظیر سمیت و سرطان‌زا بودن، سبب عوارضی چون سرطان گوارش، درماتیت پوست، اسهال خونی شدید و در نهایت مرگ انسان‌ها می‌شود [۹]. بنابراین با توجه به مشکلات و خطرات اکولوژیکی ناشی از حضور

یون کروم در محیط زیست و در نتیجه پیامدها و آسیب‌های ناشی از این یون، حذف آن از محلول‌های آبی در مقادیر بیش‌تر از حداکثر غلظت مجاز آن (حداکثر غلظت مجاز آب آشامیدنی EPA و موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر) بسیار ضروری است. بر این اساس محققان مختلف سعی در بررسی و حذف آلاینده‌های مختلف به کمک مواد و روش‌های مختلفی نموده‌اند.

حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی یکی از مسایل مهم در بحث کنترل و حذف آلودگی‌های آب‌های سطحی و زیرسطحی است. براین اساس امروزه روش‌ها و تکنولوژی‌های مختلفی به منظور کنترل، حذف و بازیافت این آلاینده‌ها از محلول‌های آبی بکار گرفته شده است که تکنولوژی حذف فلزات توسط جاذب‌های مختلف اعم از زیستی و غیر زیستی در مقایسه با سایر روش‌ها از کارایی بالاتری برخوردار می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. در این راستا، یکی از جاذب‌های مهم و فراوان در حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده از جاذب‌های زیستی نظیر ضایعات محصولات کشاورزی و شهری است. استفاده از جاذب‌های زیستی در مقایسه با سایر جاذب‌ها از دو لحاظ دارای اهمیت می‌باشد، اول اینکه تولید جاذب‌های دیگر نظیر نانوذرات و کربن فعال هزینه بالایی دارند، لذا بکارگیری جاذب‌های زیستی به دلیل فراوانی، ارزان قیمت و در دسترس بودن مواد اولیه این جاذب‌ها از هزینه به مراتب کمتری برخوردار هستند و دوم اینکه استفاده از این جاذب‌ها، باعث کاهش بار زایدات آلی و یا معدنی موجود در محیط زیست و کاهش اثرات ناشی از آن‌ها می‌شود [۱۲ و ۱۳]. از این‌رو، امروزه استفاده از ضایعات شهری و خانگی، محصولات جانبی کشاورزی و گیاهان، با توجه به فراوانی و قیمت ارزان آن‌ها به منظور حذف آلاینده‌های آبی نظیر فلزات سنگین مورد توجه محققین قرار گرفته است. از جمله این زایدات و محصولات می‌توان به پوست میوه درخت بلوط، انار و تخم مرغ اشاره نمود. Bhatnagar و Minocha (۲۰۱۰) در پژوهشی به بررسی کارایی پوست انار در حذف نیکل؛ ناصح و همکاران (۱۳۹۲) به بررسی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی، با استفاده از جاذب طبیعی پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن؛ زارعی و همکاران (۱۳۹۳) به بررسی ایزوترم

نمودارها از نرم افزار Office Excel نسخه ۲۰۱۶ استفاده شد.

## آزمایشات ایزوترمی و سینتیکی جذب

### الف- ایزوترم‌های جذب

تعیین ایزوترم جذب، راندمان جذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها یکی از ویژگی‌های مهم مواد جاذب است که در مطالعات جذب بایستی تعیین و محاسبه گردد [۱۸]. بدین جهت به منظور پی‌بردن به ظرفیت جذب و راندمان حذف از معادلات ۱ و ۲ استفاده گردید.

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

$$\% \text{removal} = 100(C_0 - C_e)/C_0 \quad (2)$$

در این روابط،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی کروم در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)،  $V$  حجم محلول (لیتر)،  $M$  جرم جاذب (گرم)،  $q_e$  مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد.

ایزوترم‌های جذب؛ معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و محلول هستند. از این رو در پژوهش حاضر، داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های خطی ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفتند. معادله خطی این دو ایزوترم به ترتیب به صورت روابط ۳ و ۴ می‌باشد [۱۹ و ۲۰].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}k_L} + \left( \frac{C_e}{q_{max}} \right) \quad (3)$$

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (4)$$

در این رابطه  $K_L$  (گرم بر لیتر)؛ ثابت‌های ایزوترم لانگمویر؛  $K_f$  (میلی‌گرم بر لیتر) و  $n$ ؛ ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ؛  $C_e$  (میلی‌گرم بر لیتر)؛ غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل و  $q_e$  (میلی‌گرم بر گرم)؛ مقدار ماده جذب شونده در واحد جرم جاذب می‌باشد.

### ب- مدل‌های سینتیکی جذب

و سینتیک جذب نیکل توسط خاکستر میوه بلوط از محلول‌های آبی؛ شمسی‌زاده و اسماعیلی (۱۳۹۶) مطالعه رفتار سینتیکی و تعادلی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانو ذرات پوست تخم مرغ پرداختند [۱۴-۱۷]، بنابراین با توجه به خطرات ناشی از فلزات سنگین نظیر کروم، تحقیق حاضر با هدف مطالعه کارایی و استفاده از پوست میوه درخت بلوط، انار و تخم‌مرغ در حذف یون کروم شش ظرفیتی از محلول آبی و مقایسه کارایی جاذب‌ها انجام شد و اثر تغییرات pH محلول، زمان تماس، میزان جاذب و سرعت هم‌زدن بر مقدار جذب مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت فرآیند جذب با مدل‌های سینتیکی و ایزوترم مورد ارزیابی قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

در این پژوهش به بررسی مقدار جذب یون کروم از محلول آبی توسط پوست میوه درخت بلوط (نام گونه بلوط *Quercus brantii* که در واقع گونه بلوط زاگرس می‌باشد)، انار و تخم‌مرغ پرداخته شد. آزمایش جذب به صورت فرآیند ناپیوسته در درون ارلن مایر به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کروم صورت گرفت. به منظور دستیابی به شرایط بهینه جذب یون کروم فاکتورهای مختلف موثر بر جذب نظیر pH (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲)؛ سرعت هم‌زدن (۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ دور در دقیقه)؛ زمان واکنش (۰، ۱۰، ۲۰ و ... و ۱۲۰ دقیقه) و غلظت اولیه جاذب (۱، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین قابل ذکر است، برای تهیه محلول‌های آبی حاوی یون کروم از محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر شرکت MERCK و برای تنظیم pH از محلول ۱ نرمال سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک استفاده شد. بعد از اتمام آزمایشات مربوط به هر فاکتور جذب محلول حاصل از کاغذ صافی ۴۲ میکرون عبور داده شد در نهایت نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی مدل ContrAA ۷۰۰ ساخت شرکت Metrohm کشور سوئیس اندازه‌گیری گردید. قابل ذکر است که حد تشخیص دستگاه برای سنجش فلز کروم برابر ۰/۳۱ میکروگرم بر گرم و ریکاوری نتایج در محدوده ۹۲ تا ۹۷ درصد بدست آمد. همچنین جهت انجام آنالیزها و رسم

گرم در لیتر بر میزان جذب یون کروم توسط سه جاذب نشان داد که این پارامتر بر روی جذب کروم توسط جاذب‌های مختلف تاثیرگذار است و با تغییر آن میزان جذب کروم تغییر می‌کند به گونه‌ای که برای جاذب پوست تخم مرغ با افزایش pH میزان جذب افزایش می‌یابد و در pH برابر ۱۰ بیشترین مقدار کروم حذف شده برابر ۳/۴۷ میلی‌گرم بر لیتر معادل راندمان جذب ۶۹/۴ درصد می‌رسد، در خصوص این نتایج می‌توان بیان کرد در pH پایین میزان یون‌های هیدروژن موجود در محیط افزایش یافته که این یون‌ها یا یون‌های فلزی کروم رقابت نموده و جای کروم را در سایت‌های موجود در سطح جاذب را می‌گیرند؛ اما با افزایش pH از غلظت یون‌های هیدروژن کاسته شده و این امر موجب افزایش جذب کروم می‌شود [۲۴ و ۲۵]. از سوی دیگر، با افزایش pH از ۱۰ تا ۱۲ از راندمان جذب کاسته شده است، این امر می‌تواند ناشی از افزایش یون هیدروکسید درون محلول باشد که به منظور اشغال سایت‌های فعال جاذب با یون کروم رقابت نموده و منجر به کاهش دوباره راندمان جذب می‌شود [۲۶ و ۲۷].

همچنین نتایج بررسی تاثیر pH بر راندمان جذب کروم توسط پوست میوه درخت بلوط و انار نشان داد که با افزایش pH از میزان جذب کروم کاسته به گونه‌ای که بیشترین مقدار کروم جذب شده توسط پوست میوه بلوط و انار به ترتیب به میزان ۲/۷۷ و ۱/۵۳ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۴ و ۲ و حداکثر راندمان جذب ۵۵/۴ و ۳۰/۶ درصد به دست آمد (شکل ۱). El-Ashtouky و همکاران (۲۰۰۸) در پژوهشی بیان داشتند حداکثر راندمان پوست انار در جذب دو فلز سرب و مس از محلول‌های آبی در pH ای پایین و در محدوده ۵ تا ۶ می‌باشد که با این یافته‌ها تقریباً همخوانی دارد [۲۷]. همچنین نتایج تحقیقات محققان مختلف بیانگر این امر است که جذب کروم توسط جاذب‌های زیستی مختلف بیش‌تر در محدوده pH های ۱ تا ۸ بسته به نوع جاذب می‌باشد [۲۸-۳۰]. Gupta و همکاران (۲۰۱۰) در پژوهشی به این نتیجه رسیدند که بیشترین جذب برای یون‌های کروم در pH برابر ۲ صورت گرفته [۳۱]، Samani و همکاران (۲۰۱۹) بیان داشتند که حداکثر جذب یون‌های کروم شش ظرفیتی در pH های اسیدی رخ داده است [۹].

مدل‌های سینتیکی جذب به منظور بررسی فرآیند کنترل‌کننده در سیستم‌های جذب زیستی نظیر انتقال جرم و پشرفت واکنش‌های شیمیایی بکار گرفته می‌شوند. که به صورت درجه اول و دوم می‌باشند.

الف-مدل شبه مرتبه یک؛ این مدل یکی از پرکاربردترین مدل‌های جذب سطحی ماده حل‌شونده از محلول است. رابطه ریاضی این مدل سینتیکی به صورت زیر ارائه می‌شود [۲۱].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{Kt}{2.303} \quad (5)$$

که در این رابطه  $q_e$  مقدار یون کروم جذب شده روی سطح (mg/g) در حالت تعادل؛  $q_t$  مقدار یون کروم جذب شده در زمان t (mg/g)؛ K ثابت سینتیکی جذب سطحی شبه مرتبه یک است ( $\text{min}^{-1}$ ).

ب- معادله مدل جذب شبه مرتبه دو؛ این مدل به صورت رابطه (۲) ارائه می‌شود [۲۲]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k'q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (6)$$

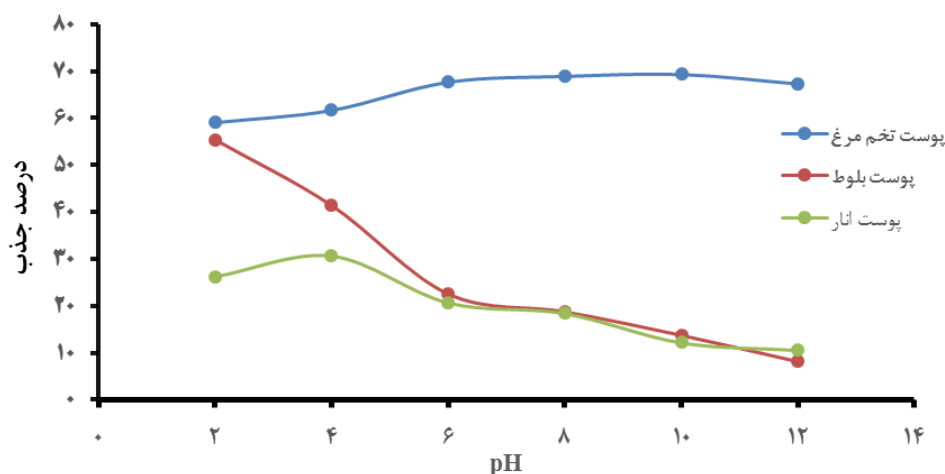
در این رابطه  $q_e$  مقدار یون کروم جذب شده روی سطح (mg/g) در حالت تعادل؛  $q_t$  مقدار کروم جذب شده در زمان t (mg/g)؛ K' ثابت جذب سطحی شبه مرتبه دو است ( $\text{g}/(\text{mg min})$ ). اگر فرآیند جذب سطحی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دو پیروی کند، نمودار  $t/q_e$  بر حسب t خطی بوده و  $q_e$  و K' بر اساس شیب و عرض از مبدا نمودار به دست می‌آیند.

## نتایج و بحث

### اثر pH محلول بر محلول

pH محیط از مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در فرآیند جذب محسوب می‌شود؛ زیرا افزایش و کاهش آن ضمن تغییر حالت یونی آلاینده‌های فلزی، باعث یونیزه شدن سطح جاذب می‌گردد که این امر بر روی فرآیند جذب تاثیر گذار می‌باشد [۲۳]. نتایج بررسی تاثیر pH های مختلف (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲) در شرایط آزمایشگاهی مدت زمان ۸۰ دقیقه، غلظت کروم ۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت جاذب ۵

<sup>1</sup>- Pseudo First Order Model

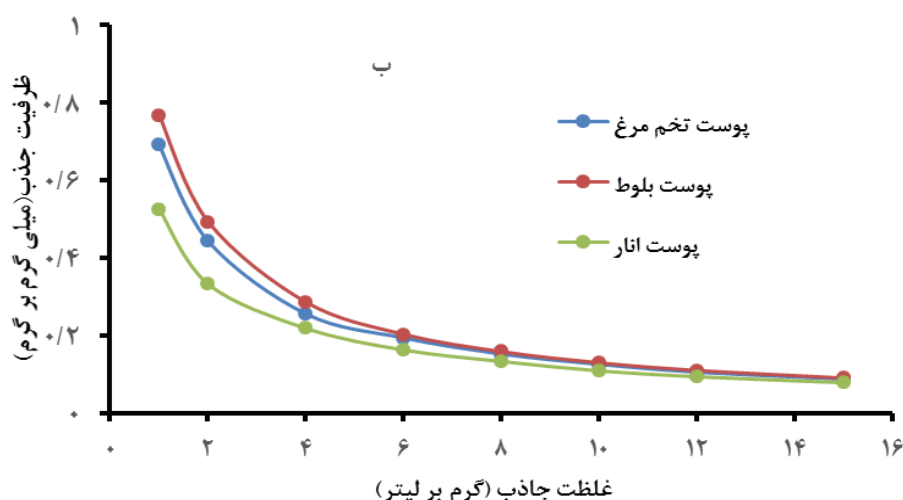
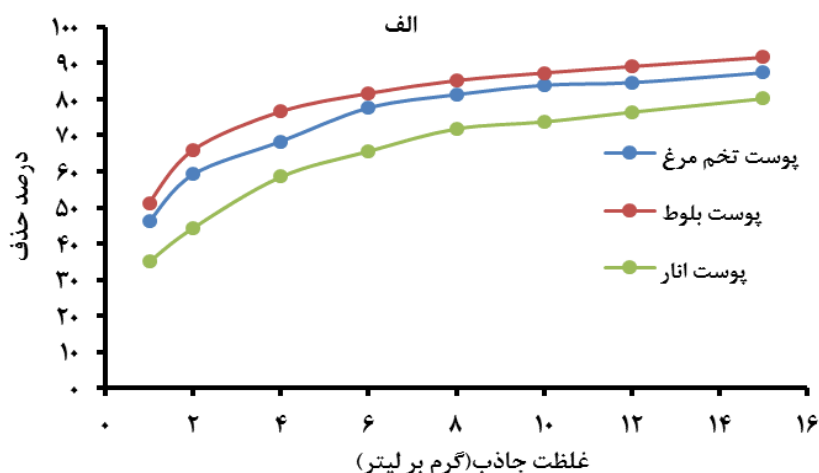


شکل ۱- تاثیر pH های مختلف بر راندمان جذب کروم از محلول آبی. (در شرایط آزمایشگاهی مدت زمان ۸۰ دقیقه، غلظت کروم ۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت جاذب ۵ گرم در لیتر)

باشد [۲۳]. در واقع می توان بیان کرد: افزایش مقدار راندمان حذف به دلیل افزایش سطح قابل دسترس در محلول است؛ اما کاهش ظرفیت تعادلی جذب آلاینده می تواند ناشی از همپوشانی سطوح جاذب و تجمع آن ها در طی افزایش جرم جاذب باشد که نتیجه حاصل از این موضوع کاهش سطح مفید در دسترس می باشد (جدول ۱). این نتایج با یافته های ناصح و همکاران (۱۳۹۲) و مریخ پور و سبحان (۱۳۹۶) مبنی بر کاهش ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی با افزایش دوز جاذب همسو می باشد [۱۵] و [۳۲]. Lugo-Lugo (۲۰۱۲) ظرفیت تعادلی جذب کروم شش ظرفیتی توسط پوست پرتغال را ۹/۴۳ میلی گرم بر گرم بدست آوردند که نسبت به مطالعه حاضر از مقادیر بیشتری برخوردار می باشد، Arghavan و همکاران (۲۰۱۶) میزان ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی توسط پودر اسپند با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر را ۲/۸۵ میلی گرم بر گرم گزارش نمودند [۳۳ و ۱۱]. Sreenivas و همکاران (۲۰۱۴) میزان کارایی پوست زغالی کدو در حذف کروم را ۹۱ درصد گزارش نمودند که از میزان بدست آمده در پژوهش حاضر برای دو جاذب پوست تخم مرغ و انار بیش تر می باشد [۲۶]. علاوه بر این مطابق مطالعات مشابه صورت گرفته افزایش دوز جاذب و تجمع آن ها، باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود [۳۴].

### اثر غلظت اولیه جاذب

نتایج بررسی تاثیر غلظت های مختلف جاذب (۱، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ گرم بر لیتر) در شرایط آزمایشگاهی مدت زمان ۹۰ دقیقه، غلظت کروم ۱۵ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست میوه بلوط و انار بر راندمان حذف کروم نشان داد، با افزایش غلظت هر سه جاذب میزان حذف کروم افزایش یافته است (شکل ۲، الف)؛ اما از ظرفیت جذب کروم کاسته شده است (کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب) (شکل ۲، ب) که این موضوع نشان از توان هر سه جاذب در جذب کروم دارد. اصولاً با زیاد شدن غلظت جاذب نواحی سطحی بیشتری از جاذب در دسترس یون های فلزی قرار گرفته و تعداد جایگاه های فعال جذب در محلول افزایش یافته که این امر موجب بهبود و افزایش میزان جذب می شود. در واقع براساس نتایج بدست آمده با افزایش میزان غلظت جاذب ها از ۱ گرم بر لیتر تا ۱۰ گرم بر لیتر میزان راندمان جذب به میزان قابل توجهی افزایش یافته و بعد از آن با افزایش میزان جاذب تغییر قابل توجهی در میزان جذب مشاهده نشده است (شکل ۲، الف). حداکثر راندمان جذب پوست تخم مرغ، پوست میوه بلوط و انار به ترتیب برابر ۸۷/۳، ۹۱/۶ و ۸۰/۱۳ بدست آمد. علت این امر می تواند ناشی از اتصال بیش تر یون های فلزی به سطح جاذب و در نتیجه ایجاد تعادل بین یون های سطح جاذب و محلول



شکل ۲- نتایج بررسی تاثیر میزان غلظت جاذب (گرم بر لیتر) بر راندمان جذب (درصد) (الف) و ظرفیت جذب کروم (میلی گرم بر گرم) (ب) توسط جاذب‌های مختلف (مدت زمان آزمایش ۹۰ دقیقه، غلظت کروم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست میوه بلوط و انار)

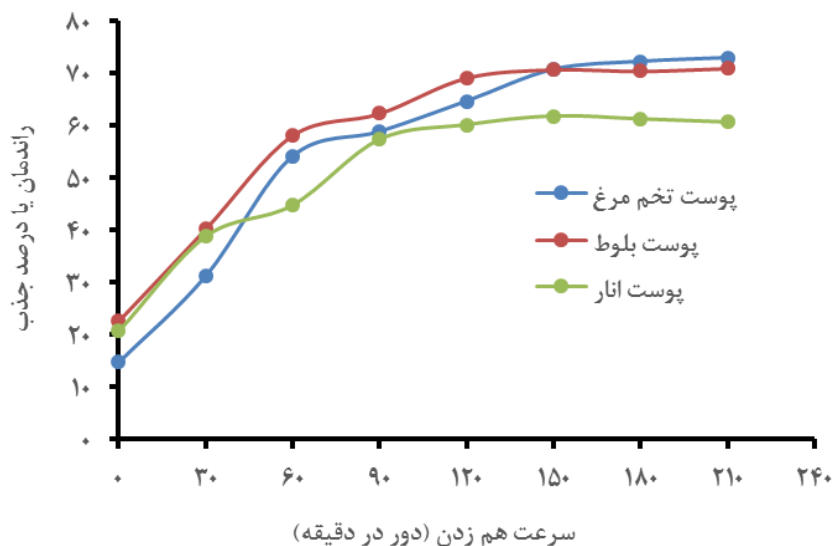
جدول ۱- نتایج حاصل از محاسبه ظرفیت تعادلی جذب کروم شش ظرفیتی (میلی گرم بر گرم) توسط جاذب‌های مختلف (مدت زمان آزمایش ۹۰ دقیقه، غلظت کروم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست میوه بلوط و انار)

غلظت جاذب (گرم بر لیتر)								نوع جاذب
۱۵	۱۲	۱۰	۸	۶	۴	۲	۱	
۰/۰۸۸	۰/۱۰	۰/۱۳	۰/۱۵	۰/۱۹	۰/۲۵	۰/۴۴	۰/۶۹	پوست تخم مرغ
۰/۰۹۱	۰/۱۱	۰/۱۳	۰/۱۶	۰/۲۰	۰/۲۹	۰/۴۹	۰/۷۶	پوست بلوط
۰/۰۸	۰/۰۹۵	۰/۱۱	۰/۱۳	۰/۱۶	۰/۲۲	۰/۳۳	۰/۵۳	پوست انار

## اثر سرعت هم زدن

سرعت هم زدن محلول یا سرعت اختلاط آن از عوامل مهم و موثر بر فرآیند جذب ترکیبات مختلف است. به منظور مطالعه تاثیر سرعت هم زدن محلول بر راندمان جذب کروم، سرعت‌های در محدوده ۰ تا ۲۱۰ rpm (۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ دور در دقیقه)، در شرایط آزمایشگاهی؛ زمان ۹۰ دقیقه، غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم در pH بهینه برای هر جاذب (pH برابر ۱۰ برای پوست تخم مرغ و ۲ برای پوست بلوط و ۴ برای انار) مورد بررسی قرار گرفت، نتایج بررسی سرعت‌های مختلف هم زدن محلول بر روی میزان جذب در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، برای جاذب پوست تخم مرغ با افزایش سرعت هم زدن از ۰ تا ۱۸۰ دور در دقیقه مقدار راندمان جذب کروم بیشتر شده و از ۱۴/۸ درصد به ۷۳/۳ افزایش یافته و در دوره‌های بالاتر میزان جذب ثابت مانده است؛ اما برای دو جاذب دیگر حداکثر میزان جذب در سرعت هم زدن برابر ۱۲۰ دور در دقیقه بدست آمد و بعد از آن میزان جذب ثابت و گاهی در دوره‌های بسیار بالا مقدار جذب کم‌تر شده است. به گونه‌ای که برای پوست میوه بلوط راندمان جذب از ۲۲/۶۸ درصد در سرعت اختلاط ۰ به ۷۰/۸ در سرعت

اختلاط ۱۲۰ rpm و برای پوست انار راندمان جذب در محدوده ۰ تا ۱۲۰ rpm از ۲۰/۷ به ۶۰/۲ درصد رسید و بعد از آن با افزایش سرعت هم زدن از میزان راندمان جذب کاسته شد (شکل ۳)؛ زیرا افزایش سرعت هم زدن، موجب افزایش سرعت یون‌ها شده و در نتیجه کم‌تر می‌تواند در معرض مکان‌های فعال جاذب قرار گیرند. همچنین با افزایش سرعت اختلاط احتمال جدا شدن یون‌های فلز کروم از مکان‌های فعال جاذب نیز به دلیل وجود نیروی گریز از مرکز ایجاد شده هم وجود دارد [۳۵] که نتیجه این امر کاهش میزان راندمان جذب در سرعت هم زدن بالاتر و در نتیجه کاهش جذب کروم می‌باشد. Arghavan و همکاران (۲۰۱۶) در مطالعه‌ای که بر روی حذف کروم شش ظرفیتی توسط کربن فعال پودری انجام دادند، سرعت بهینه حذف کروم را در سرعت ۱۵۰ rpm بدست آوردند و همچنین بیان داشتند که افزایش سرعت از این مقدار نقشی در افزایش راندمان و ظرفیت جذب در پی ندارد که با مطالعه حاضر مطابقت دارد [۱۱].

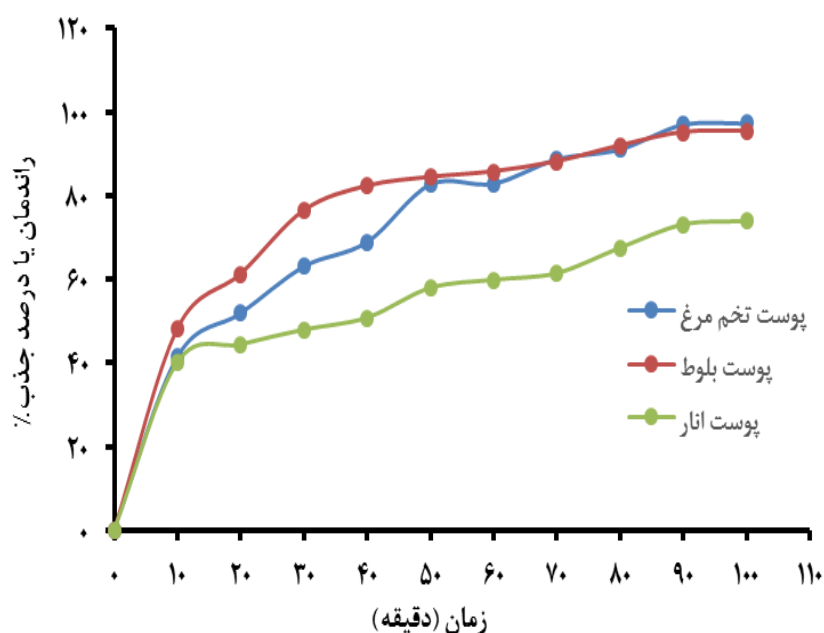


شکل ۳- نتایج بررسی تاثیر سرعت هم زدن (دور در دقیقه) بر راندمان جذب کروم (درصد) توسط جاذب‌های مختلف (شرایط آزمایش؛ مدت زمان آزمایش ۹۰ دقیقه، غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر و غلظت کروم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست میوه بلوط و انار)

### اثر مدت زمان فرایند جذب

نتایج بررسی تاثیر مدت زمان واکنش بر راندمان جذب کروم توسط جاذب‌های مختلف در شرایط بهینه (غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر کروم، غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر، pH برابر ۱۰ برای پوست تخم مرغ و ۲ برای پوست بلوط و ۴ برای انار) نشان داد با گذشت زمان، درصد جذب فلز نیز افزایش می‌یابد و میزان جذب کروم در زمان‌های اولیه تماس با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد. به گونه‌ای که لحظه زمان شروع تماس تا زمان ۵۰ دقیقه بعد از شروع فرایند راندمان جذب به میزان زیادی افزایش یافته (جذب با سرعت نسبتاً زیادی صورت گرفته) و برای پوست تخم مرغ، بلوط و انار به ترتیب ۸۲/۷۲، ۸۵/۷۲ و ۵۷/۹ درصد رسیده است (شکل ۴) و پس از زمان مذکور راندمان جذب با سرعت و شدت کمتری صورت گرفته است و پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت شد که این امر بیانگر اشغال بودن مکان‌ها فعال جذب سطحی توسط یون‌های فلز کروم می‌باشد. همچنین قابل ذکر است که حداکثر

میزان جذب در زمان ۹۰ دقیقه صورت گرفته و بعد از آن جذب تقریباً ثابت شده و جذبی صورت نگرفته است. در حقیقت با افزایش زمان تماس، مکان‌های جذب در دسترس به تدریج توسط یون فلزی پر شده و در نتیجه تعداد این مکان‌ها کاهش می‌یابد و بنابراین سرعت جذب کاهش و به مرور زمان به میزان ثابت می‌رسد [۱۳ و ۳۵]. Asrari و همکاران (۲۰۱۰) و پرویزی و همکاران (۱۳۹۱) گزارش نمودند، بیش‌ترین جذب یون فلزی در زمان‌های تماس اولیه رخ می‌دهد و بعد از آن به آهستگی افزایش خواهد یافت که احتمالاً ناشی از اشغال مکان‌های خالی موجود بر روی سطوح جاذب و در نتیجه پس زدن یون توسط جاذب باشد [۳۶ و ۳۷].



شکل ۴- نتایج بررسی تاثیر مدت زمان واکنش فرایند جذب (دقیقه) بر راندمان جذب کروم (برحسب درصد) توسط جاذب‌های مختلف. (شرایط آزمایش: غلظت کروم ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۵ گرم بر لیتر، pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست بلوط و انار)



## مطالعه ایزوترم‌های جذب

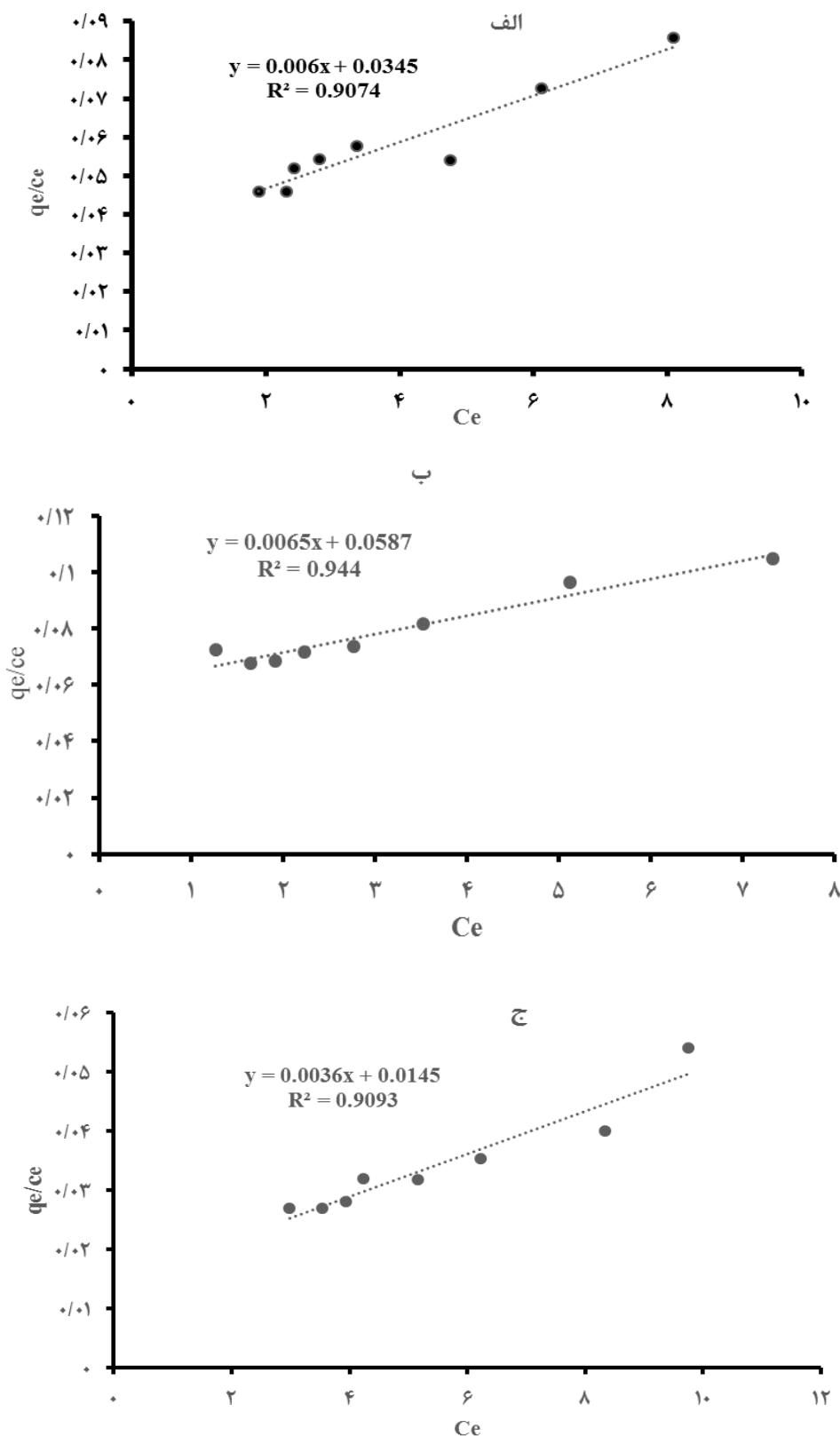
تعیین ایزوترم جذب آلاینده‌ها، یکی از ویژگی‌های مهم مواد جاذب است که بیانگر مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی ماده جذب شونده می‌باشد. نتایج برازش مدل‌های ایزوترم با داده‌های آزمایشگاهی جذب کروم توسط سه جاذب (پوست تخم‌مرغ، بلوط و انار) در شکل (۵) و جدول (۲) ارائه شده است. (برای آزمایش‌های ایزوترم جذب، مقدار ۱/۵ میلی‌گرم کروم به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های ۱، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ گرم بر لیتر جاذب، با pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم‌مرغ، پوست میوه بلوط و انار اضافه شد). نتایج برازش مدل‌های ایزوترم با داده‌های آزمایشگاهی جذب کروم توسط سه جاذب (پوست تخم‌مرغ، بلوط و انار) نشان داد، باتوجه به ضریب همبستگی  $R^2$  بدست آمده، داده‌های حاصل از مطالعه حاضر برای پوست تخم‌مرغ و انار با ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۰۹، ۰/۹۸۶ مطابقت بیشتری دارد؛ اما مدل‌های ایزوترمی جذب پوست میوه بلوط نشان داد که فرایند جذب آن باتوجه به ضریب همبستگی ۰/۹۴۴ مطابقت بیشتری با ایزوترم لانگمویر دارد. همچنین در مدل ایزوترمی فروندلیچ فاکتور  $n$  شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب است و مقادیر کمتر از یک نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده جذب مطلوب است. از این رو می‌توان بیان کرد: جاذب‌های پوست تخم‌مرغ و بلوط از جذب خوبی (یا متوسط) برخوردار هستند؛ ولی پوست انار دارای جذب ضعیفی می‌باشد. به طور کلی تفاوت در میزان جذب و مدل‌های ایزوترمی می‌تواند احتمالاً ناشی از خصوصیات سطحی جاذب‌های بررسی شده باشد.

یکی از پارمترهای مهمی که در معادلات جذب به منظور پیش‌بینی مناسب بودن یا نبود جذب بکار گرفته می‌شود، محاسبه ضریب بدون بعد فاکتور جداسازی  $R_L$  ( $R_L=1/(1+K_1C_0)$ ) می‌باشد [۱۳] که بیانگر شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. در صورتی که  $R_L$  بزرگ‌تر از یک باشد، نشان دهنده نامناسب بودن جذب و اگر این شاخص برابر یک باشد، جذب خطی و اگر مساوی صفر باشد، بیانگر جذب غیر قابل برگشت؛ اما اگر میزان آن بین ۰ و ۱ باشد نشان‌دهند جذب مناسب می‌باشد. از این رو

بررسی وضعیت جذب فلز کروم برمبنای این شاخص نشان داد که مقدار عددی این پارامتر ( $R_L$ ) برای پوست تخم‌مرغ، انار و میوه بلوط به ترتیب برابر ۰/۲۷، ۰/۲۲ و ۰/۳۷ بدست آمد که نشان دهنده جذب مناسب کروم توسط هر سه جاذب می‌باشد.

## مطالعه سینتیک جذب

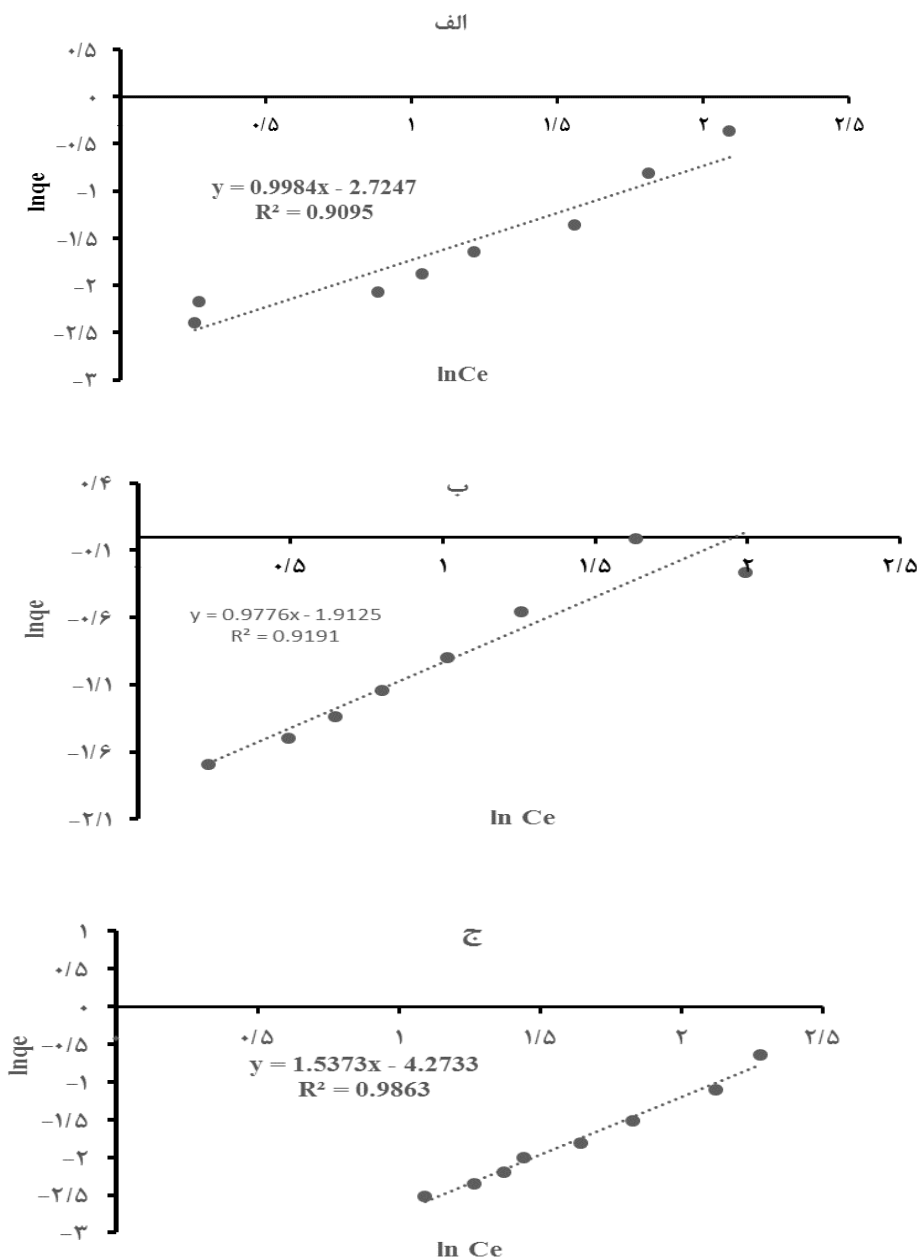
یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم و فرآیند جذب زیستی آلاینده‌ها، بررسی تأثیر زمان واکنش (زمان تماس بهینه واکنش) بر روی میزان جذب و در نتیجه پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب است که این امر توسط مطالعات سینتیکی صورت می‌گیرد. از این‌رو در مطالعه حاضر به منظور بررسی سینتیک جذب و دستیابی به زمان بهینه از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد (محلول کروم ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان‌های تماس ۱۰، ۲۰، و... ۱۰۰ دقیقه جرم جاذب ۵ گرم بر لیتر و pH برابر ۱۰، ۴ و ۲ به ترتیب برای پوست تخم‌مرغ، پوست انار و بلوط). نتایج معادله رگرسیونی مدل‌های مذکور و ضرایب همبستگی آن‌ها برای جذب کروم توسط جاذب-های مختلف در شکل (۷) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، باتوجه به داده‌های بدست آمده برای ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم کارایی بیشتری جهت رفتار سینتیکی جاذب‌ها نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول دارد؛ زیرا هر چقدر میزان ضریب همبستگی بیشتر و به یک نزدیک‌تر باشد، روند جذب را بهتر نشان می‌دهد. به طور کلی تطابق بیشتر داده‌های تجربی با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم می‌تواند بیانگر این باشد که عامل محدودکننده سرعت واکنش جذب شیمیایی بوده که با درگیر بودن نیروهای والانسی از طریق تبادل الکترونی بین جذب شونده و جاذب صورت می‌پذیرد [۱۱ و ۳۷]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت جذب کروم توسط جاذب‌ها مذکور با مدل مرتبه دوم بهتر توصیف شده است. این نتایج با یافته‌های فروتن و همکاران (۱۳۹۵)، Karthikeyan و همکاران (۲۰۰۵) و Ghosh و همکاران (۲۰۱۹) مطابقت دارد [۳۸، ۳۹، ۴۰].



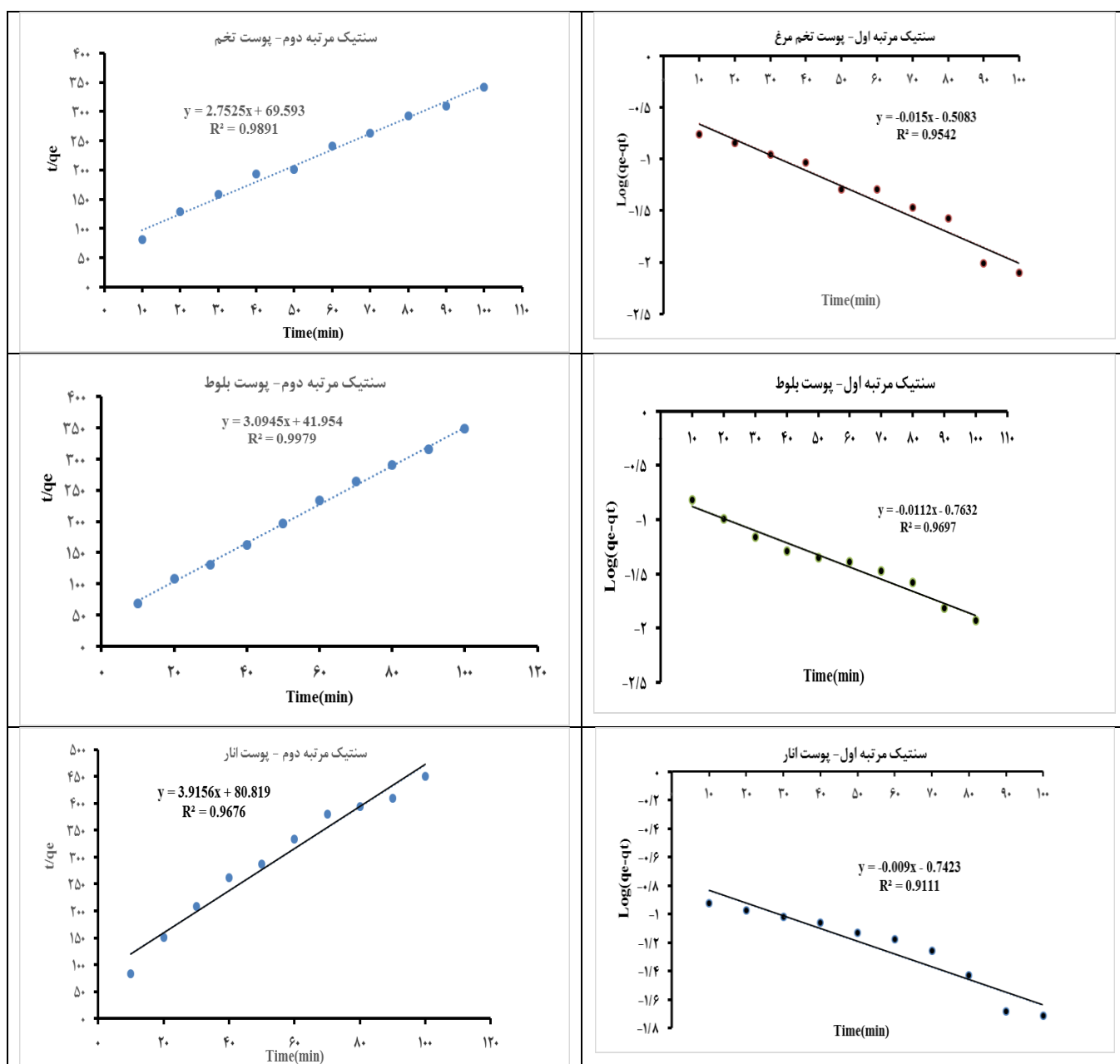
شکل ۵- مطالعه ایزوترم‌های جذب لانگمیر برای جاذب‌های مختلف، الف- پوست تخم مرغ، ب- پوست بلوط، ج- پوست انار (شرایط آزمایش، مقدار کروم ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست میوه بلوط و انار، و مدت زمان آزمایش ۹۰ دقیقه)

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ برای جاذب‌های مختلف

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمیر			نوع جاذب
R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>l</sub>	Q <sub>max</sub>	
۰/۹۰۹	۱/۰۰۲	۰/۰۶۵	۰/۹۰۷	۰/۱۷۳	۱۶۶/۶۷	پوست تخم مرغ
۰/۹۱۹	۱/۰۲۳	۰/۱۴۷	۰/۹۴۴	۰/۱۱	۱۵۳/۸۴۶	پوست بلوط
۰/۹۸۶	۰/۴۵۰	۰/۰۱۴	۰/۹۰۹	۰/۲۴	۲۷۷/۷۸	پوست انار



شکل ۶- مطالعه ایزوترم‌های جذب فروندلیچ جاذب‌های مختلف، الف- پوست تخم مرغ، ب- پوست بلوط، ج- پوست انار. (شرایط آزمایش، مقدار کروم ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۱۰، ۲ و ۴ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست میوه بلوط و انار، و مدت زمان آزمایش ۹۰ دقیقه)



شکل ۷- مطالعه سینتیک مرتبه اول و دوم جاذب‌های پوست تخم مرغ، پوست بلوط، پوست انار در طی زمان‌های مختلف (دقیقه) (شرایط آزمایش، محلول کروم ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، جرم جاذب ۵ گرم بر لیتر و pH برابر ۱۰، ۴ و ۲ به ترتیب برای پوست تخم مرغ، پوست انار و بلوط)

توسط هر سه جاذب دارد. همچنین نتایج نشان داد با افزایش سرعت هم‌زدن محلول در ابتدا میزان کارایی جذب افزایش؛ اما در دوره‌های بالاتر از میزان کارایی جذب کاسته شد. به‌علاوه افزایش غلظت اولیه جاذب، موجب افزایش راندامان جذب می‌شود. یافته‌های مطالعه سینتیکی و ایزوترمی جذب نشان داد، داده‌های آزمایشگاهی با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای هر سه جاذب مطابقت دارد. همچنین نتایج مدل‌های ایزوترمی نشان داد، داده‌های حاصل از مطالعه حاضر برای پوست تخم‌مرغ و انار با ایزوترم

### نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد با افزایش pH محلول، زمانی که ماده جاذب پوست تخم مرغ باشد، کارایی جذب کروم افزایش یافته؛ اما زمانی که جاذب پوست بلوط و انار باشد از میزان جذب کاسته می‌شود و حداکثر جذب در pH‌های پایین‌تر رخ می‌دهد. افزایش زمان تماس تا ۹۰ دقیقه، موجب افزایش کارایی جذب شده و در زمان‌های تماس بیش‌تر از ۹۰ دقیقه تاثیر کمی بر کارایی جذب

## References:

- 1-Y. Wang, M. Qiao, Y. Liu and Y. Zhu, "Health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from wastewater irrigated area, Beijing-Tianjin city cluster, China", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 24, pp.690-698, 2012.
- 2-C. Men, R. Liu, F. Xu, Q. Wang, L. Guo and Z. Shen, "Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China", *Science of The Total Environment*, Vol. 612, pp.138-147, 2018.
- ۳- ث. مرتضوی و م. حاتمی‌منش، "سنجش بار آلودگی فلزات سنگین در رسوبات و گیاه آبی علف چشمه یاسوج" (*Nasturtium microphyllum*) رودخانه بشار یاسوج"، *مجله مهندسی بهداشت محیط*، دوره ۵، شماره ۲، ص ۱۵۷-۱۷۲، سال ۱۳۹۶.
- 4-X. Yang, J. Duan, L. Wang, W. Li, J. Guan, S. Beecham and D. Mulcahy, "Heavy metal pollution and health risk assessment in the Wei River in China", *Environmental monitoring and assessment*, Vol. 187, pp.111-119, 2015.
- 5-M. Mendoza-Carranza, A. Sepúlveda-Lozada, C. Dias-Ferreira and V. Geissen, "Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: a case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico", *Environmental Pollution*, 210, pp.155-165, 2016.
- 6- R. Ghosh, A. Sahu, S. Pushpavanam, "Removal of trace hexavalent chromium from aqueous solutions by ion foam fractionation", *Journal of hazardous materials*, Vol. 367, pp. 589-598, 2019.
- 7- Y.G. Gu, H.H. Huang and Q. Lin, "Concentrations and human health implications of heavy metals in wild aquatic organisms captured from the core area of Daya Bay's Fishery Resource Reserve, South China Sea", *Environmental toxicology and pharmacology*, Vol. 45, pp. 90-4, 2016.
- 8- J. Zhou, Y. Wang, J. Wang, W. Qiao, D. Long and L. Ling, "Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 462, pp. 200-207, 2016.
- 9- M.R. Samani, D. Toghraie, "Removal of hexavalent chromium from water using polyaniline/wood sawdust/poly ethylene glycol composite: an experimental study". *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, Vol. 17, pp. 53-62, 2019.
- ۱۰- ا. انتظاری، ر. خسروی، ف. ارغوان، ع.ا. تقی‌زاده، م. خدادادی و ه. اسلامی، "بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال گرانولی و پودری تولید شده از دانه اسپند"، *مجله علوم پزشکی رفسنجان*.
- فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۰۹، ۰/۹۸۶ و برای پوست بلوط با ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۴۴ مطابقت بیشتری دارد. به طور کلی براساس یافته‌های بدست آمده و ضرایب مدل‌های مذکور می‌توان نتیجه گرفت که پوست بلوط و تخم‌مرغ کارایی بالایی در حذف یون کروم از محلول‌های آبی دارند و در بین جاذب‌های مختلف به ترتیب پوست تخم‌مرغ، پوست میوه بلوط و انار کارایی بالاتری در حذف کروم دارند.

دوره ۱۵ شماره ۷، ص ۶۵۶-۶۴۵، سال ۱۳۹۵.

۱۱- ف. ارغوان، ر. خسروی، ع.ا. تقی‌زاده، م. تقوی، ا. انتظاری، م. خزاعی و ر. فلاح زاده، "بررسی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال پودری تولید تحت تاثیر امواج فراصوتی"، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، دوره ۲۳، شماره ۳، ص ۲۴۵-۲۳۵، سال ۱۳۹۵.

۱۲- ا. محمدپور، م. ر. یافتیان، ع. زمانی، پ. غربانی، "مطالعه کارایی زیست فیلتر ستونی چای کمپوست برای حذف برخی یون‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی"، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، دوره ۷، شماره ۲۸، ص ۶۷-۸۰، سال ۱۳۹۶.

۱۳- س.م. قاسمی، ح. اصغرینیا، م. علی‌محمدی، ع. احمدنژاد، د. بلارک و ک. کریمیان، "بررسی سینتیکی و ایزوترمی حذف روی از آب به وسیله پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده با اسید تارتاریک"، مجله مهندسی بهداشت محیط، دوره ۴ شماره ۱، ۵۸-۶۹، سال ۱۳۹۵.

15- A. Bhatnagar, A. K. Minocha, "Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste, Colloids and Surfaces B": Biointerfaces, Vol. 76, pp. 544-548, 2010.

۱۵- ن. ناصح، ل. تقوی، ب. باریکبین، ع. حریفی، "بررسی کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی، با استفاده از جاذب طبیعی پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن"، مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، دوره ۲، شماره ۳؛ ۲۲۰-۲۱۳، سال ۱۳۹۲.

۱۶- س. زارعی، م. دهواری، ب. جمشیدی، م. سعدانی، "بررسی ایزوترم و سینتیک جذب نیکل توسط خاکستر میوه بلوط از محلول‌های آبی"، مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان، دوره ۱۳ شماره ۹، ۸۹۷-۹۰۸، سال ۱۳۹۳.

۱۷- ب. شمسی‌زاده، ح. اسماعیلی، "مطالعه رفتار سینتیکی و تعادلی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات پوست تخم مرغ"، نشریه محیط زیست طبیعی، دوره ۷۰، شماره ۱، ۹۹-۱۱۲، سال ۱۳۹۶.

۱۸- ص. قاسمی و ر. مافی‌غلامی، "بررسی حذف کادمیوم توسط خاکاره درخت کنار از پساب سینتیک و تعیین ایزوترم‌ها و سینتیک جذب"، مجله اکوبیولوژی تالاب، دوره ۳، شماره ۷، ص ۸۰-۶۸، سال ۱۳۹۴.

19- I. Langmuir. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40, pp 1361-1403, 1918.

20- H.M.F. Freundlich. " Über die adsorption in lösungen ", Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol 57, pp 385-470, 1906.

21- Y.S. Ho, G. McKay, "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", Journal of Environmental Science and Health Part B, Vol 76 , pp183-191,1998.

22- Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second-order model for sorption processes, Process Biochemistry. Vol 34, pp 451-465, 1999.

23- R. Kaur, J. Singh, R. Khare, S.S. Cameotra and A. Ali, "Batch sorption dynamics, kinetics and equilibrium studies of Cr (VI), Ni (II) and Cu (II) from aqueous phase using agricultural residues", Applied Water Science, Vol. 3, pp. 207-18, 2013.

24- K.A. Krishnan, K. G. Sreejalekshmi and R. S. Baiju, "Nickel (II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith", Bioresource Technology, Vol102, pp.

10239-47, 2011.

25- R. Vimala and N. Das, "Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study", Journal of hazardous materials, Vol. 168, pp.376-82, 2009.

26- K.M. Sreenivas, M. B. Inarkar, S. V. Gokhale and S. S. Lele, "Re-utilization of ash gourd (*Benincasa hispida*) peel waste for chromium (VI) biosorption: Equilibrium and column studies", Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 455-62, 2014.

27- E. S. El-Ashtoukhy, N.K. Amin and O. "Abdelwahab, Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent", Desalination, Vol. 223, pp.162-73, 2008.

28- R. S. Orozco, P.B. Hernández, G.R. Morales, F.U. Núñez, J.O. Villafuerte, V.L. Lugo, N.F. Ramírez, C.E. Díaz and P. C. Vázquez, "Characterization of lignocellulosic fruit waste as an alternative feedstock for bioethanol production", BioResources, Vol. 9, pp.1873-85, 2014.

29- Z. Shamohamadi and M. Khaje, "Study of Effect Variation Dosage Adsorbent Sawdust on Uptake kinetics in Aqueous Solution", Journal of Environmental Studies, Vol. 36, pp. 61-68, 2011.

۳۰- ق. عسکری، ع. صیدمحمدی، ج. مهرعلی پور و ع. احمدزاده، "بررسی جذب فلوراید با استفاده از پودر تهیه شده از پوسته حلزون از محیط های آبی"، مجله علمی پژوهان، دوره ۱۱ شماره ۲، ص ۳۹-۴۷، سال ۱۳۹۱.

31- V.K.Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, " 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, Vol. 342, pp.135-141, 2010.

۳۲- ه. مریخپور، س. سبحان اردکانی، "ارزیابی کارایی جاذب نانو رس بنتونیت در حذف کروم و کبالت از محلولهای آبی: مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب"، مجله دانشکده علوم پزشکی نیشابور، دوره ۵، شماره ۳، ۲۵-۹، سال ۱۳۹۶.

33- V. Lugo-Lugo , C. Barrera-Díaz , F. Ureña-Núñez , B. Bilyeu , I. " LinaresHernández , , Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel ", Journal of Environmental Management, vol 112 , pp. 120-127, 2012.

34- P. C. Mishra and R.K. Patel, "Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents", Journal of hazardous materials, Vol.168, pp. 319-251, 2009.

35- K. Riahi, S. Chaabane and B.B. Thayer, "A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode", Journal of Saudi Chemical Society, Vol.21, pp.143-52, 2017.

36- E.Asrari, H. Tavallali, M.Hagshenas, "Removal of Zn(II) and Pb(II) ions Using Rice Husk in Food Industrial Wastewater", Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 14(4), 159–162, 2010.

۳۷- ح. پرویزی مساعد؛ س. سبحانی اردکانی، ا.ح. حمیدیان، حذف فلزات سنگین Cr(VI) و Zn(II) از پساب توسط پوسته برنج، نشریه محیط زیست طبیعی، مجله منابع طبیعی ایران، دوره ۶۵، شماره ۳، ۳۱۵-۳۲۷، سال ۱۳۹۱.

۳۸- فروتن، رئوف، ح. اسماعیلی، م. کوثری‌فرد، " بررسی رفتار سینتیکی جذب یون سرب از محلول‌های آبی با استفاده از برگ درخت کنار زغالی شده"، مجله محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، دوره ۶۹، شماره ۴: ۱۰۶۱-۱۰۷۵، سال ۱۳۹۵.

39- T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, "Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilensis sawdust activated carbon", Journal of hazardous materials, Vol.124, pp.192-9, 2005.