

کاربرد جاذب خاکستر استخوان در تصفیه آبهای آلوده با کروم شش ظرفیتی

قادر غنی‌زاده^۱، محمدتقی قانعیان^۲، قربان عسگری^{۳*}

چکیده

زمینه و هدف: کروم یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین است که مقادیر بالای آن در آب آشامیدنی باعث اثرات سوء بهداشتی متعدد می‌شود. این مطالعه با هدف تعیین تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، دوز جاذب، زمان تماس و pH در جذب آلاینده انجام شد.
روش بررسی: خاکستر استخوان با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۴۵۰°C و زمان ۲ ساعت تهیه شد. دانه‌بندی جاذب با الک‌های استاندارد ASTM در محدوده ۰/۵-۱mm انجام گرفت. مشخصات ساختاری خاکستر استخوان و سطح ویژه آن با روش‌های متداول تعیین شد. غلظت کروم نمونه‌ها با روش نورسنجی در طول موج ۵۴۰nm اندازه‌گیری شد. ایزوترم جذب کروم در خاکستر استخوان با استفاده از معادلات مدل‌های جذب Freundlich، Langmuir و Tamkin مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: خاکستر استخوان اغلب از هیدروکسی آپاتیت کلسیم تشکیل شده که میزان سطح ویژه آن $100\text{ m}^2/\text{g}$ است. در این بررسی جذب در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید، و افزایش دوز جاذب تا حدود ۰/۷g منجر به افزایش میزان جذب کروم شد، اما مقادیر بالاتر تأثیری در راندمان جذب نداشت. نتایج نشان داد جذب کروم در محدوده اسیدی (pH=۳) بهتر انجام می‌گیرد. ایزوترم جذب کروم در خاکستر استخوان از مدل‌های Langmuir و Tamkin تبعیت می‌کند، و در این بررسی حداکثر جذب و ضریب بدون بعد (R_L) براساس مدل Langmuir به ترتیب معادل $2/025\text{ mg/g}$ و $0/15$ تعیین شد که نشان‌دهنده جذب مناسب کروم توسط خاکستر استخوان بود.
نتیجه‌گیری: خاکستر استخوان یک جاذب ارزان است که با توجه به خصوصیات سطحی می‌تواند در جذب کروم مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه‌ها: خاکستر استخوان؛ جذب؛ کروم؛ تصفیه آب.

^۱دانشیار بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌ا. (عج)، تهران، ایران. ^۲استادیار بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران. ^۳استادیار بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، همدان، ایران.

*نویسنده مسئول مکاتبات:

قربان عسگری، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، همدان، ایران؛

آدرس پست الکترونیکی:

asgari2003@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۸۹/۸/۱۵

تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۲/۱۵

لطفاً به این مقاله به صورت زیر استناد نمایید:

Ghanizadeh Gh, Ghaneian MT, Asgari Gh. Application of Bone Char as an Adsorbent for Purification of Water Contaminated with Hexavalent Chromium. Qom Univ Med Sci J 2013;7(1):63-72. [Full Text in Persian]

مقدمه

در سالهای اخیر توسعه کاربرد فلزات سنگین در صنایع مختلف و تخلیه آنها از طریق فاضلاب‌ها به محیط زیست به دلیل اثرات سوء بهداشتی و زیست‌محیطی، توجه متخصصین را به خود جلب کرده است (۱). آلاینده‌های فلزی مختلف نظیر کروم، جیوه، کادمیم، نیکل، سرب و ... به دلیل تجمع در بافت‌های موجودات زنده و خاصیت سمی دارای پتانسیل اثرات سوء متعدد فیزیولوژیکی بر انسان و سایر موجودات زنده هستند (۲). خطرات مربوط به این نوع آلاینده‌ها از طریق آب آشامیدنی و سایر مسیرهای زنجیره غذایی منجر به مشکلات بهداشتی متعدد می‌شود. کروم شش ظرفیتی از جمله این فلزات است که براساس طبقه‌بندی آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در رأس فهرست آلاینده‌های سمی قرار دارد (۳). آلاینده‌های فلزی نظیر کروم برخلاف آلاینده‌های آلی نه تنها پتانسیل لازم برای تجزیه بیولوژیکی و تبدیل شدن به فرآورده‌های بی‌خطر را ندارد؛ بلکه دارای خاصیت تجمع‌ی بسیار بالایی است که این ویژگی توجه جدی به کنترل غلظت چنین آلاینده‌هایی را در آب و مواد غذایی الزامی کرده است (۴).

کروم و ترکیبات آن در صنایع متعدد نظیر تولید قارچ‌کش‌ها، بازدارنده‌های خوردگی، صنایع چرم‌سازی، آبکاری الکتریکی، رنگ و رنگدانه‌سازی کاربرد دارد (۱). با توجه به کاربرد وسیع این فلز و ترکیبات وابسته، سالانه مقادیر زیادی از آن به همراه فاضلاب‌های صنعتی و زایدات جامد این صنایع به محیط تخلیه شده که منجر به افزایش غلظت آن در آبهای سطحی و زیرزمینی می‌شود. کروم ممکن است علاوه بر منابع فوق از طریق زهاب‌های کشاورزی و تولید فولاد، فاضلاب صنایع تولید مواد منفجره، سرامیک و عکاسی وارد منابع آب شود. این آلاینده در منابع آب ممکن است به صورت سه ظرفیتی یا شش ظرفیتی یافت شود (۵). هرچند کروم سه ظرفیتی از نظر تغذیه‌ای برای متابولیسم قندها ضروری است (۶)، اما نمی‌توان از اثرات سمی آن صرف‌نظر کرد. مقایسه سمی بودن کروم سه و شش ظرفیتی نشان می‌دهد که نوع شش ظرفیتی آن سمیت بیشتری نسبت به نوع سه ظرفیتی دارد (۳) به طوری که کروم شش ظرفیتی (Cr^{+6}) مشکوک به سرطان‌زایی بوده و تماس با غلظت‌های بالای آن از طریق آب آشامیدنی و ...

سبب مخاطرات بهداشتی متعدد نظیر زخم پوستی، آسیب کبدی و تجمع خون در ریه می‌شود (۶). کروم شش ظرفیتی در آبهای سطحی و زیرزمینی اغلب به صورت کرومات (CrO_4^-) و دی کرومات ($Cr_2O_7^-$) یافت می‌شود (۳، ۵). حضور گونه غالب کروم شش ظرفیتی در محیط‌های آبی به pH محیط وابسته است؛ به طوری که در pH بالاتر از ۷، یون کرومات (CrO_4^-) و در دامنه ۶-۱۱ pH کرومات هیدروژن ($HCrO_4^-$)، گونه‌های غالب هستند. در محدوده pH طبیعی کرومات؛ هیدروژن کرومات و دی کرومات ($Cr_2O_7^-$)، اجزاء قابل پیش‌بینی از اشکال کروم شش ظرفیتی در محیط‌های آبی بوده که کاملاً محلول و متحرک می‌باشند (۳، ۶). آبهایی که غلظت‌های بالایی از کروم را دارند، علاوه بر مشکلات زیست‌محیطی باعث تشدید سمیت و مشکلات سرطان‌زایی در انسان می‌شوند. بنابراین، حذف مقادیر مازاد این فلز از منابع آب ضروری است (۳). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا جهت جلوگیری از افزایش غلظت کروم در منابع آب، حد قابل قبول غلظت کروم شش ظرفیتی را در فاضلاب‌های دفع‌شونده به آبهای سطحی در حد 0.1 mg/l و جهت حفظ و ارتقای سطح بهداشت عمومی جامعه، حد قابل قبول آن را در آبهای آشامیدنی در حد 0.05 mg/l تعیین کرده است (۶، ۷). انتخاب یک روش مناسب برای حذف کروم یا سایر فلزات سنگین از آب و فاضلاب اغلب با چالش‌های زیادی روبرو است؛ زیرا اغلب روش‌های موجود با توجه به هزینه- اثربخشی با مشکلاتی همراه است. مهم‌ترین روش‌های مورد استفاده برای حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی شامل استخراج در حلال، ترسیب شیمیایی، تبادل یون (۵)، استخراج الکتریکی، فرآیندهای غشایی و جذب می‌باشد (۸، ۱۰). اغلب این روش‌ها دارای معایب متعدد نظیر هزینه بالا، حجم زیاد مواد مورد نیاز و عدم حذف کامل کروم هستند (۱۱). از میان این روش‌ها فرآیند جذب، یک روش کارآمد است که کاربرد گسترده‌ای در حذف این نوع آلاینده‌ها دارد. هرچند کربن فعال به دلیل سطح جذب زیاد و حجم خلل و فرج به‌عنوان یک جاذب مؤثر در حذف برخی از فلزات سنگین از محیط‌های آبی کاربرد گسترده‌ای دارد، اما قیمت بالای نوع تجاری آن از یک‌طرف و ضرورت کلات کردن یک‌سری عوامل جهت بهبود کارایی آن روی نقاط

جهت اختلاط نمونه‌ها، شیکر اریبتالی مدل (GFL 3017) با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و جهت جداسازی خاکسترهای استخوان نمونه‌های تصفیه‌شده، سانتریفوژ (Eppendorf 5810 R) به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۳۰۰۰rpm به کار برده شد. همچنین برای تغییر pH نمونه‌های مورد بررسی از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده شد. غلظت اولیه کروم در نمونه‌ها در محدوده ۲-۱ mg/l بود. خاکستر استخوان در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۴۵۰ °C و زمان ۲ ساعت تهیه، و برای خرد کردن آن از آسیاب برقی استفاده شد. دانه‌بندی خاکسترها با الک‌های استاندارد ASTM در محدوده ۰/۵-۱mm انجام گرفت (۱۴،۱۳).

خصوصیات ظاهری خاکستر استخوان با استفاده از تکنیک‌های پراکنش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron) Microscope شرکت فیلیپس تعیین شد.

سطح ویژه جاذب مورد نظر با استفاده از جذب گاز ازت و مدل جذب ایزوترم BET (Brouner-Emmet-Teller) تعیین و محاسبات مربوطه با استفاده از نرم‌افزار Belsorp نسخه ۵ ژاپن صورت گرفت. در این مطالعه اثر پارامترهای مختلف نظیر غلظت اولیه کروم، pH محیط واکنش، غلظت جاذب و زمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. تعیین میزان کروم جذب‌شده در واحد جرم جاذب براساس معادله یک انجام شد. جهت تعیین ایزوترم جذب کروم در خاکستر استخوان از معادلات مدل‌های جذب Freundlich، Langmuir و Tamkin مطابق معادلات ۶-۲ استفاده شد. فاکتور بدون بعد یا ضریب جداسازی نیز با استفاده از معادله ۷ محاسبه شد (۱۵).

$$q_e = \frac{V}{M} \times (C_0 - C_e) \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه:

q_e : میزان آلاینده جذب‌شده در واحد جرم جاذب (mg/g)

V : حجم محلول مورد استفاده برای آزمایش (L)

M : جرم جاذب استفاده‌شده (g)

C_0 : غلظت اولیه آلاینده (mg/l)

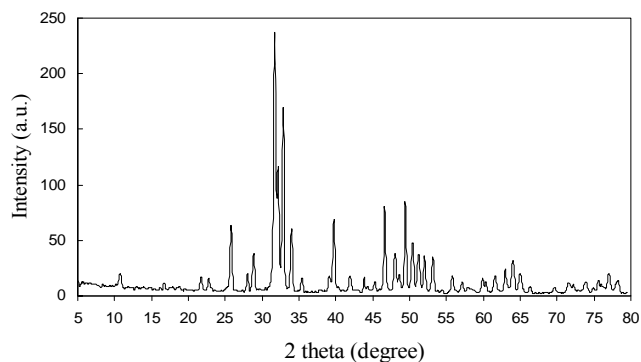
C_e : غلظت آلاینده باقیمانده بعد از جذب (mg/l)

سطحی باعث افزایش هزینه کاربرد آن شده است (۹). به همین دلیل تحقیقات گسترده‌ای در جهت استفاده از جاذب‌های ارزان جهت توسعه روش‌های حذف مقرون به صرفه این آلاینده‌ها در حال انجام است. این جاذب‌های ارزان شامل زایدات صنعتی یا کشاورزی است (۱۱،۱۰). فرآیند جذب آلاینده‌های فلزی ممکن است با استفاده از جاذب‌های متعدد انجام شود، اما جاذب‌های طبیعی نظیر زایدات بیولوژیکی، برگهای گیاهان، میکروآلگه‌ها دارای مزایای متعددی مانند هزینه کم و بهره‌برداری آسان نسبت به سایر فرآورده‌ها هستند (۸). با توجه به فراوانی زایدات استخوانی و سهولت تبدیل آن به خاکستر، در این مطالعه امکان حذف کروم شش ظرفیتی از آب با این ماده مورد بررسی قرار گرفت.

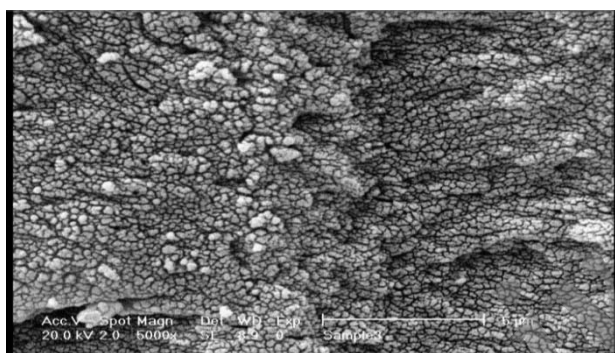
روش بررسی

این مطالعه یک پژوهش کاربردی است که در آزمایشگاه شیمی دانشگاه علوم پزشکی بقیه... (عج) از ابتدای سال ۱۳۸۹ آغاز و در طی ۴ ماه به طول انجامید. مطالعه به صورت ناپیوسته و با استفاده از پودر دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) محصول شرکت مرگ آلمان انجام شد. جامعه آماری مورد مطالعه، نمونه‌های آب آلوده با کروم شش ظرفیتی بود. در این بررسی ابتدا پودر ترکیب مورد نظر به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ °C در فور (آون) خشک شد. در ادامه، محلول ذخیره ۵۰۰ μg/mL کروم شش ظرفیتی تهیه گردید. سنجش غلظت کروم در نمونه‌های استاندارد و مجهول مطابق با روش‌های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب در حضور نشانگر ۱ و ۵ دی فنیل کاربازید در محیط اسیدی و با استفاده از اسپکتروفتومتر (Visible- Cecil-1011) و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۵۴۰nm انجام شد (۹،۱۲). همچنین آزمایشها برای پارامترهای مختلف بررسی، و با ۳ بار تکرار انجام شد، سپس نتایج براساس میانگین آنها ارائه گردید. مجموع کل نمونه‌های آزمایش شده ۱۰۰ عدد بود که برای راه‌اندازی سیستم و تعیین دقت کار از ۱۵ نمونه استفاده شد. آزمایش ناپیوسته جذب با استفاده از ارلن‌های ۲۵۰ml و در حضور جرم‌های مختلف خاکستر استخوان (۰/۰، ۱/۰، ۳، ۵/۱، ۷)، در حجم ۱۰۰ml از آب حاوی کروم شش ظرفیتی انجام گرفت.

نرم افزار Belsorp و استفاده از ایزوترم BET و میزان جذب گاز ازت؛ سطح ویژه این جاذب حدود $100 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین شد. این میزان سطح ویژه نشان می دهد جاذب مورد نظر دارای سطح مناسب بوده و می تواند برای حذف آلاینده های زیست محیطی مورد استفاده قرار گیرد.



نمودار شماره ۱: طیف پراکنش پرتو ایکس (XRD)
تعیین ساختار خاکستر استخوان



شکل: تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)
سطوح خارجی خاکستر استخوان

بر اساس آنالیز XRD می توان چنین نتیجه گیری کرد که وجود گروه هیدروکسیل در ساختار این جاذب یکی از مهم ترین خصوصیات خاکستر استخوان بوده و می تواند در میزان و شرایط جذب آلاینده ها نظیر کروم توسط این جاذب تأثیر مهمی داشته باشد.

این تأثیر از طریق pH محیط و تجمع عوامل پروتونی یا هیدروکسیلی در سطح جاذب می تواند در میزان حذف کروم مؤثر باشد که در مراحل بعد، این تأثیر با آزمایشهای تجربی مشخص شد.

همان طوری که در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است pH محیط به همراه وجود گروه های هیدروکسیل موجود در سطح جاذب

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{رابطه (۳)}$$

در این رابطه:

k: ظرفیت جذب $(\text{L}/\text{mg})^{1/n} (\text{mg}/\text{g})$

b: ثابت جذب Langmuir (L/mg)

q_{\max} : حداکثر ظرفیت جذب جاذب (mg/g)

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_t C_e) \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$q_e = BLnK_t + BLn C_e \quad \text{رابطه (۵)}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{رابطه (۶)}$$

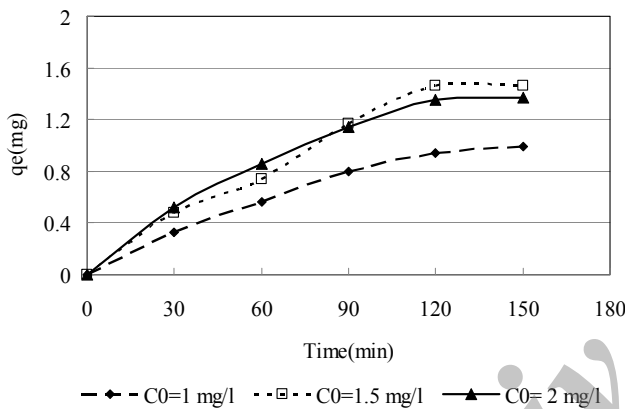
یافته ها

آنالیز ساختار خاکستر استخوان با استفاده از تکنیک پراکنش پرتو ایکس (XRD) و تفسیر آن با کارت های استاندارد نشان داد بیشترین ترکیب موجود در ساختار این جاذب هیدروکسی آپاتیت کلسیم با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{OH}$ می باشد (نمودار شماره ۱)؛ بدین صورت که پرتو ایکس تابش و بازتابش شده از دستگاه و نمونه با زاویه 2θ در محور افقی و شدت شمارش ها در محدوده ۱۰۰-۰ در محور عمودی ثبت شد. سپس با مقایسه پیک های ثبت شده با کارت های استاندارد، مشاهده گردید که حداکثر پیک ثبت شده بیشترین تطابق را با کارت استاندارد شماره ۰۰۳۳-۲۴ دارد.

این شماره کارت استاندارد مؤید حضور ترکیب هیدروکسی آپاتیت کلسیم با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{OH}$ در ساختار خاکستر استخوان است. این ساختار شیمیایی نشان می دهد جاذب خاکستر استخوان می تواند در گروه جاذب های معدنی طبقه بندی شود. شکل نشان دهنده خصوصیات ظاهری سطح جاذب خاکستر استخوان بوده که با بزرگنمایی ۵۰۰۰ و شدت جریان ۲۰kV تهیه شده است.

بررسی خصوصیات ظاهری خاکستر استخوان بر اساس این تصویر مشخص می کند سطوح خارجی جاذب مورد نظر دارای ساختاری غیر متبلور است که بر اساس محاسبات انجام شده با

بررسی تأثیر زمان تماس جاذب و آلاینده جذب شونده یکی از مهم‌ترین مشخصات سیستم‌های جذب است که جهت طراحی سیستم‌های بزرگ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مطالعه میزان جذب کروم در واحد جرم جاذب با افزایش زمان جذب افزایش یافت، و اگرچه افزایش زمان تا حدود ۱۲۰ دقیقه منجر به افزایش میزان جذب کروم در واحد جرم خاکستر استخوان شد، اما بعد از مدت ۲ ساعت میزان جذب برای تمام غلظت‌های استفاده شده در این بررسی (۱-۲ mg/l) به حالت تعادل رسید (نمودار شماره ۴). همچنین نتایج این مطالعه نشان داد جذب کروم شش ظرفیتی توسط خاکستر استخوان در مدت زمان ۲ ساعت به تعادل می‌رسد و زمان لازم برای رسیدن به تعادل، مستقل از غلظت اولیه کروم است.

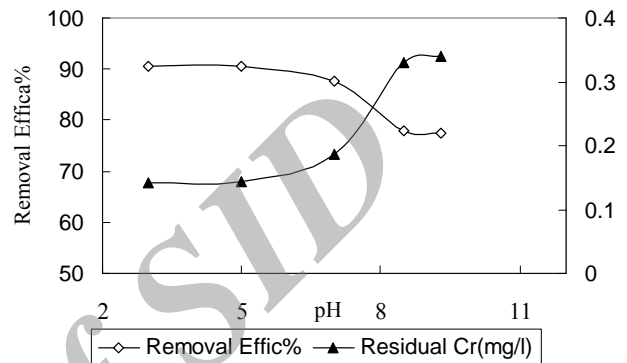


نمودار شماره ۴: تغییرات جذب کروم با زمان در غلظت‌های مختلف کروم (غلظت کروم ۱/۰۵ mg/l، دوز جاذب ۰/۷ mg/l/۱۰۰ ml و pH=۳)

میزان جاذب مورد استفاده در فرآیند جذب یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های سیستم‌های جذب است که اغلب در سیستم‌های بزرگ تجاری به دلیل هزینه بالای تأمین جاذب مورد توجه قرار می‌گیرد. این میزان جاذب مصرفی برای حذف آلاینده‌های مختلف اغلب به خصوصیات جاذب نظیر سطح ویژه، اندازه خلل و فرج و حجم کل خلل و فرج بستگی دارد.

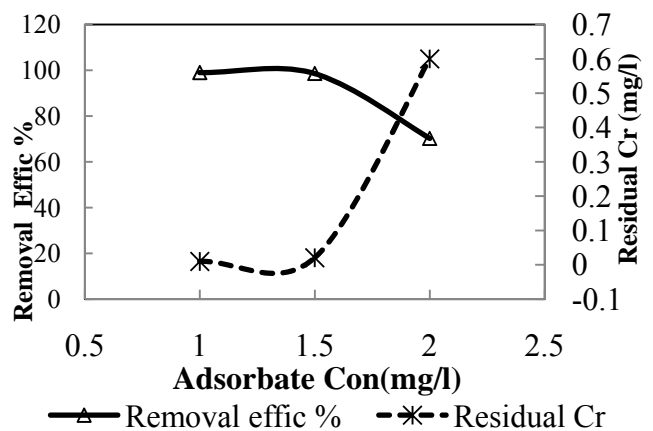
در این مطالعه جرم‌های مختلفی از جاذب در محدوده (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب)، جهت بررسی تأثیر دوز جاذب بر روند جذب کروم شش ظرفیتی توسط خاکستر استخوان بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش جرم جاذب تا حدود ۰/۷ g/۱۰۰ ml از آب حاوی کروم؛ راندمان حذف و در نتیجه

تأثیر زیادی در میزان جذب کروم توسط خاکستر استخوان داشته است. همچنین نمودار شماره ۲ نشان می‌دهد در محدوده pH اسیدی (کمتر از ۷)، راندمان حذف کروم بالاتر و در نتیجه میزان کروم باقیمانده کمتر است که این شرایط با افزایش pH به مقادیر بالاتر از ۷ سبب شده که راندمان حذف کاهش یافته و در نتیجه میزان کروم باقیمانده در محلول افزایش یابد. این پدیده به تغییرات خصوصیات سطحی خاکستر استخوان و خصوصیات کروم نیز بستگی دارد.

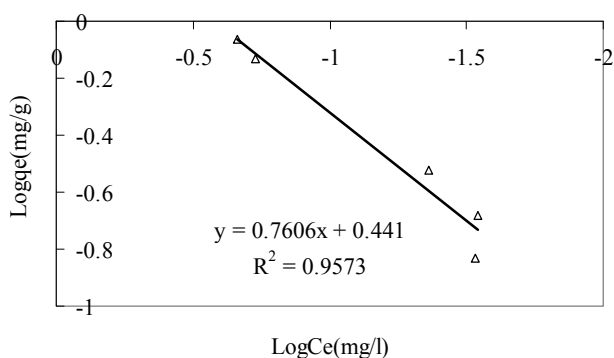


نمودار شماره ۲: تأثیر pH بر جذب کروم توسط خاکستر استخوان (غلظت کروم ۱/۰۵ mg/l، دوز جاذب ۰/۷ mg/l/۱۰۰ ml)

یکی از مهم‌ترین عواملی که در جذب آلاینده‌ها بایستی به آن توجه شود، تأثیر غلظت اولیه آلاینده جذب شونده و میزان جاذب مورد استفاده است. در این بررسی افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی از میزان ۱ mg/l به ۲ mg/l سبب شد تا راندمان حذف از ۹۹٪ به ۷۰٪ کاهش یابد که این امر منجر به افزایش میزان کروم باقیمانده از ۰/۱ mg/l به ۰/۶ mg/l گردید (نمودار شماره ۳).

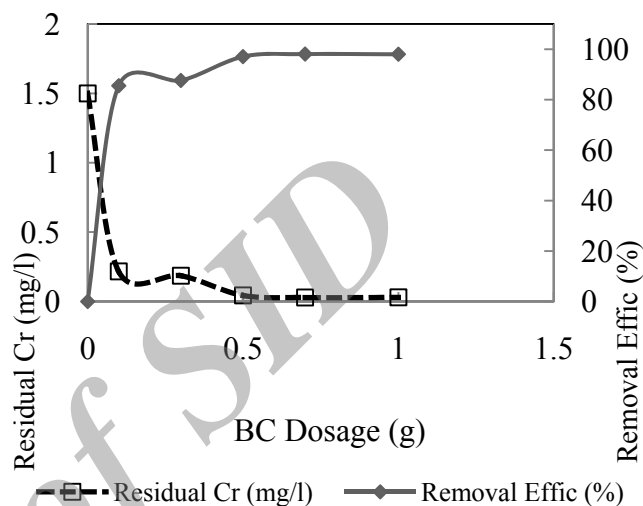


نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت اولیه کروم بر جذب توسط خاکستر استخوان (دوز جاذب ۰/۷ mg/l/۱۰۰ ml، pH=۳)



نمودار شماره ۶: ایزوترم Freundlich، برای جذب کروم در خاکستر استخوان (غلظت کروم ۱/۵mg/l، دوز جاذب ۱۰۰ml/۰.۷mg و pH=۳)

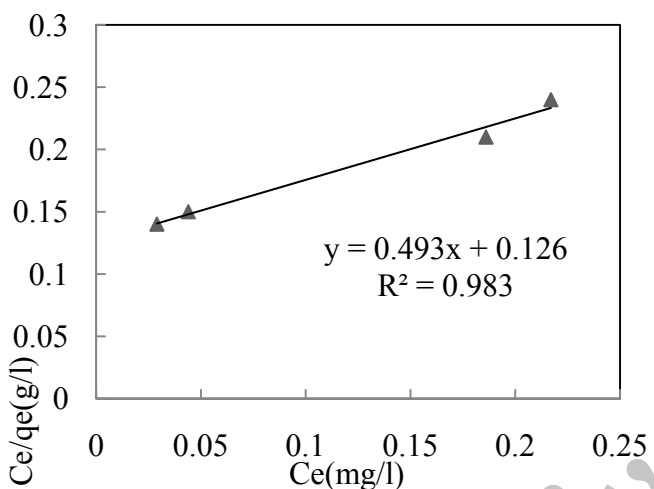
میزان کروم جذب شده افزایش می یابد، که منجر به کاهش میزان کروم باقیمانده در آب می شود، اما در مقادیر بالاتر از میزان ۰.۷g، افزایش میزان جاذب تأثیری در میزان کروم جذب شده، راندمان جذب و کروم باقیمانده در آب ندارد (نمودار شماره ۵). بر این اساس برای سایر بخش های مطالعه، طبق نتایج حاصله از تأثیر زمان و دوز جاذب غلظت های خاکستر استخوان، از دوز ۰.۷g و زمان تماس ۲ ساعت استفاده شد.



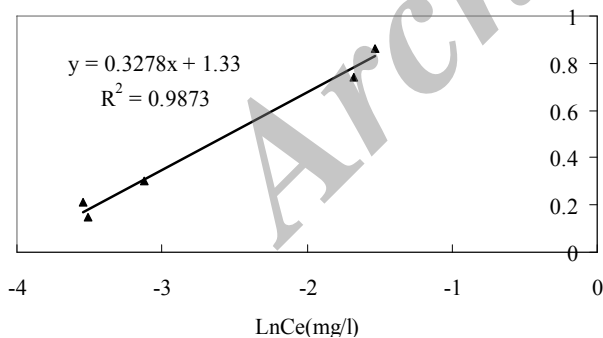
نمودار شماره ۵: تأثیر دوز خاکستر استخوان در جذب کروم شش ظرفیتی (غلظت کروم ۱/۵mg/l، pH=۳)

تعیین ایزوترم جذب، ظرفیت جاذب و پتانسیل جذب مواد جاذب مورد استفاده برای حذف آلاینده ها، یکی از مهم ترین مشخصه های مواد جاذب است که در مطالعات جذب بایستی تعیین و محاسبه شود. در این بررسی برای تعیین ایزوترم جذب کروم توسط خاکستر استخوان از حالت خطی معادلات عمومی مدل های جذب Freundlich، Langmuir و Tamkin استفاده شد (نمودار ۶-۸).

همان طوری که در نمودارهای شماره ۶، ۷ و ۸ نشان داده شده است جذب کروم شش ظرفیتی با توجه به ضریب همبستگی مدل های جذب مورد استفاده از مدل های Langmuir و Tamkin تبعیت می کند که ضریب همبستگی (R^2) به ترتیب برای مدل های مورد نظر ۰/۹۸ و ۰/۹۹ می باشد.



نمودار شماره ۷: ایزوترم Langmuir برای جذب کروم در خاکستر استخوان (غلظت کروم ۱/۵mg/l، دوز جاذب ۱۰۰ml/۰.۷mg و pH=۳)



نمودار شماره ۸: ایزوترم تمکین برای جذب کروم در خاکستر استخوان (غلظت کروم ۱/۵mg/l، دوز جاذب ۱۰۰ml/۰.۷mg و pH=۳)

مورد نظر دارای بار الکتریکی منفی و در پایین تر از آن دارای بار الکتریکی مثبت است (۱۹). با توجه به اینکه کروم شش ظرفیتی دارای بار الکتریکی منفی است، بنابراین جذب بالای آن در pH پایین محیط می تواند به دلیل حضور یون های با بار الکتریکی مخالف در سطح جاذب کروم و تأثیر نیروی الکتروکولمبی باشد که منجر به جذب بیشتر کروم در سطح جاذب شده است. مطالعات انجام شده توسط Chen و همکاران در سال ۲۰۱۰ نیز نشان داد در pH بالاتر از ۷، کرومات $[CrO_4^{2-}]$ گونه غالب کروم شش ظرفیتی بوده که دارای بار الکتریکی منفی است (۶). از آنجایی که در pH بالاتر از ۷، سطح جاذب دارای بار الکتریکی منفی است، لذا جذب کروم در pH بالاتر در سطح خاکستر که دارای بار الکتریکی منفی است به دلیل نیروی دافعه الکتروکولمبی، میان سطح جاذب و جذب شونده محدود می شود. همچنین مطالعات Chen و همکاران نشان داد زایدات اصلاح شده گندم دارای pH_{zpc} معادل ۵ می باشد که جذب کروم در مقادیر کمتر از آن بسیار بالاتر است (۶). علت جذب کم کروم در $pH > pH_{zpc}$ توسط خاکستر استخوان را می توان به احاطه شدن سطح جاذب توسط یون های هیدروکسیل نسبت داد که مانع از جذب مناسب کروم می شود. چنین نتایجی نیز توسط Wu و همکاران (سال ۲۰۰۸) در رابطه با جذب کروم سه ظرفیتی توسط Lignin گزارش شد (۱۱). شکل شماره ۴ نشان دهنده تأثیر غلظت اولیه کروم در میزان جذب آن است. همان طوری که مشاهده می شود افزایش غلظت اولیه کروم منجر به کاهش راندمان حذف و افزایش غلظت باقیمانده کروم شده است. این پدیده به این دلیل است که سطح جاذب خاکستر استخوان دارای نقاط مشخصی برای جذب آلاینده بوده که با افزایش غلظت کروم نسبت سطح در دسترس به تعداد مول های آلاینده ای که باید جذب گردد، کمتر می شود که این پدیده خود منجر به کاهش راندمان و افزایش غلظت باقیمانده کروم در آب شده است. چنین نتایجی توسط قانعیان و همکاران در سال ۱۳۸۸ نیز گزارش شد. این محققین بیان کرده اند با افزایش غلظت رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ میزان جذب آن توسط پوسته تخم مرغ کاهش می یابد و علت این کاهش، به کاهش نسبت سطح جذب به مول آلاینده قابل جذب ارتباط دارد (۲۰). زمان برقراری تعادل در مطالعات جذب یکی از

براساس یافته های حاصله از این مدل های جذب می توان نتیجه گرفت که پتانسیل جذب کروم در خاکستر استخوان معادل $2/025 mg/g$ است. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب بایستی تعیین شود، ضریب بدون بعد (R_L) می باشد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. در این مطالعه براساس غلظت اولیه مورد استفاده و مقدار b ایزوترم Langmuir مقدار عددی این پارامتر معادل $0/15$ تعیین شد که میزان جذب مناسب کروم توسط خاکستر استخوان را نشان می دهد.

بحث

تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب، یکی از مهم ترین نکات مورد توجه در فرآیند جذب است که باید مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه نتایج بررسی اجزاء موجود در ساختار خاکستر استخوان نشان داد ترکیب غالب در ساختار این جاذب، هیدروکسی آپاتیت کلسیم با فرمول $Ca_5[PO_4]_3OH$ می باشد که حدود ۷۵-۷۰٪ ساختار جاذب مورد استفاده را تشکیل می دهد. مقایسه نتایج این مطالعه با یافته های سایر محققین مطابقت دارد. در مطالعات Choy و همکاران (سال ۲۰۰۵)، Abe و همکاران (سال ۲۰۰۴) و Czerniczyniec و همکاران (سال ۲۰۰۷)، ترکیب اصلی خاکستر استخوان، هیدروکسی آپاتیت کلسیم گزارش شد (۱۸-۱۶).

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر بار سطحی جاذب در فرآیند جذب مؤثر است. در این مطالعه جهت بهینه سازی میزان جذب کروم شش ظرفیتی، آزمایشهای جذب در دامنه $pH = 3-9$ انجام گرفت. همان طوری که در شکل شماره ۳ نشان داده شده است جذب این آلاینده توسط خاکستر استخوان شدیداً به pH محیط وابسته است، به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۹، میزان جذب از ۹۱ به ۷۷٪ کاهش می یابد. علت این پدیده به تأثیر pH بر بار سطحی جاذب و آلاینده جذب شونده مرتبط است. مطالعات انجام شده توسط غنی زاده و همکاران نشان داد pH_{zpc} خاکستر استخوان در محدوده ۸/۳ بوده، که در بالاتر از این نقطه سطح جاذب

مهم ترین پارامترهایی است که باید تعیین شود. نمودار شماره ۴ نشان دهنده تغییرات جذب کروم با زمان است. نتایج این مطالعه نشان داد برقراری تعادل جذب کروم در سطح خاکستر استخوان تا حدودی مستقل از غلظت اولیه کروم بوده و این تعادل در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه برقرار می شود. همچنین در این نتایج مشاهده گردید که تعادل جذب کروم در این جاذب نسبت به سایر جاذب های مطالعه شده سریع تر اتفاق می افتد. مطالعات Wang و همکاران در سال ۲۰۱۰ نیز نشان داد ۸۰٪ از کروم در مدت زمان یک ساعت در سطح خاکستر تهیه شده از کربن زایدات گندم جذب می شود، که این روند سریع مراحل اولیه منجر به برقراری تعادل در زمان طولانی تری می شود، به طوری که این محققین گزارش کردند جذب کروم شش ظرفیتی در سطح این جاذب ۴ ساعت طول می کشد (۲۱). نتایج مشابهی نیز توسط Zeng و همکاران در سال ۲۰۱۰ گزارش شده است (۲۲). به دلیل اینکه برقراری تعادل در سطح جاذب ها به خصوصیات سطحی نظیر اندازه، حجم خلل و فرج بستگی دارد، لذا این تفاوت در دستیابی به زمان تعادل جذب به دلیل تأثیر خصوصیات سطحی خاکستر استخوان و سایر جاذب های بررسی شده است (۲۳).

تعیین دوز بهینه جاذب به دلیل مسایل اقتصادی پارامتر دیگری است که باید در تحقیقات جذب به ویژه برای طراحی سیستم هایی با مقیاس بزرگ تعیین شود. همان طوری که نمودار شماره ۵ نشان می دهد، جذب کروم شش ظرفیتی با افزایش دوز جاذب تا ۰/۷g/۱۰۰ml افزایش یافته است، اما افزایش دوز جاذب به بالاتر از این مقدار تأثیری در میزان جذب کروم نداشته است. چنین نتایجی توسط Chen و همکاران در سال ۲۰۱۰ نیز تأیید شد. این محققین گزارش کردند که با افزایش دوز جاذب در محدوده ۰/۲-۱g/l میزان جذب کروم از ۴۹٪ به ۹۷٪ افزایش می یابد. این محققین دوز ۱g/l از جاذب مطالعه شده را به عنوان دوز بحرانی معرفی کردند؛ زیرا افزایش میزان جاذب به مقادیر بیش از آن تأثیری در میزان جذب کروم ندارد (۶). هر چند انتظار می رود افزایش دوز جاذب منجر به افزایش نقاط سطحی فعال و افزایش جذب شود، اما نتایج آزمایشهای مطالعات متعدد عکس این حالت را تأیید کرده اند. علت این پدیده می تواند به غیراشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی ارتباط داشته باشد، که نتیجه آن

کاهش میزان جذب است (۲۴،۲۳). همچنین Chen و همکاران گزارش کردند علت عدم افزایش جذب در برابر افزایش دوز جاذب بدین دلیل است که در غلظت های بالاتر، جاذب دانسیته جذب به دلیل رقابت بین یون های کروم شش ظرفیتی جهت دستیابی به نقاط فعال سطحی افزایش می یابد. از طرفی، دوزهای بالاتر جاذب در واحد حجم آب منجر به همپوشانی سطح جاذب و تجمع آنها شده که برآیند آنها کاهش سطح کل در دسترس و کاهش میزان جذب آلاینده است؛ زیرا تجمع جاذب ها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده، که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود (۲۵،۶). بنابراین، براساس این مطالعه دوز بهینه خاکستر استخوان برای جذب کروم شش ظرفیتی معادل ۰/۷g/۱۰۰ml تعیین می شود. تعیین ایزوترم جذب با استفاده از روابط و معادلات ریاضی، برای تعیین حالت تعادل آلاینده جذب شونده بین فاز جامد و سیال مهم است. در این مطالعه داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب Freundlich، Langmuir و Tamkin مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودارهای ۷-۶ و معادلات مدل های جذب استفاده شده و مقایسه مقادیر ضرایب همبستگی این مدل ها می توان چنین نتیجه گیری کرد که جذب کروم توسط خاکستر استخوان از ایزوترم Langmuir و Tamkin تبعیت می کند، و پتانسیل جذب کروم (q_{max}) براساس معادله Langmuir معادل ۲/۰۲۵mg/g است. چنین نتایجی توسط Chand و همکاران در سال ۲۰۰۹ نیز گزارش شد. این محققین بیان کردند جذب کروم شش ظرفیتی با استفاده از گاه گندم از ایزوترم Langmuir تبعیت می کند، و ظرفیت جذب جاذب استفاده شده در محدوده ۱/۶۷-۱/۶۸m/kg می باشد. در این مطالعه با تعیین وضعیت جذب با استفاده از فاکتور بدون بعد R_L مشخص گردید که این فاکتور در محدوده ۰-۱ نشان دهنده جذب مناسب کروم در سطح جاذب مورد استفاده است. مقایسه نتایج این مطالعه با یافته های سایر محققین نشان می دهد هر چند ظرفیت جذب خاکستر استخوان با ظرفیت جاذب استفاده شده توسط Chand و همکاران متفاوت است، اما الگوی جذب و شرایط حاکم بر جذب با نتایج Chand و همکاران مطابقت دارد، به طوری که در جذب کروم توسط خاکستر استخوان میزان R_L

جاذب از مدل Tamkin و Langmuir تبعیت می کند و ظرفیت جاذب آن براساس مدل Langmuir معادل $2/0.25 \text{ mg/g}$ است. از طرفی، فاکتور بدون R_L نیز که نشان دهنده وضعیت جاذب آلاینده ها توسط جاذب های مختلف است، نشانگر جاذب مناسب کروم شش ظرفیتی توسط خاکستر استخوان می باشد. در مطالعه حاضر راندمان جاذب کروم با افزایش pH از ۳ به ۹ به میزان حدود ۱۵٪ کاهش یافت و بهترین دوز جاذب معادل 0.07 g/ml تعیین شد. از آنجایی که استفاده از یک جاذب منوط به تعیین تأثیر تمامی فاکتورها نظیر درجه حرارت، اثر متقابل سایر آنیون ها و کاتیون ها می باشد، لذا لازم است مطالعات تکمیلی جهت توسعه استفاده از این جاذب توسط سایر محققین انجام شود.

معادل 0.15 تعیین شد که نشان دهنده جاذب مناسب کروم توسط خاکستر استخوان است (۹). همچنین مطالعات دیگر نیز گزارش کرده اند جاذب کروم بر روی کربن حاصله از زایدات گندم از ایزوترم Freundlich تبعیت می کند که با نتایج مطالعه حاضر متفاوت می باشد. این تفاوت در نوع مدل انطباقی می تواند به خصوصیات سطحی جاذب های مطالعه شده مربوط شود (۲۱).

نتیجه گیری

براساس یافته های این پژوهش می توان چنین نتیجه گیری نمود که خاکستر استخوان یک ماده ارزان و در دسترس است، و همانند سایر جاذب ها با داشتن سطح جاذب مناسب ($100 \text{ m}^2/\text{g}$)، پتانسیل مناسبی برای جاذب کروم دارد. جاذب کروم شش ظرفیتی در این

References:

- Rodrigues LA, Maschio LJ, da Silva RE, da Silva ML. Adsorption of Cr (VI) from Aqueous Solution by Hydrous Zirconium Oxide. *J Hazard Mater* 2010;173(1-3):630-636.
- Memon AR, Schröder P. Implications of Metal Accumulation Mechanisms to Phytoremediation. *Environ Sci Pollut Res Int* 2009;16(2):162-75.
- Gülay B, Yakup Arica M. Adsorption of Cr(VI) Onto PEI Immobilized Acrylate-based Magnetic Beads: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Study. *Chem Eng J* 2008;139(1):20-28.
- Choi HD, Cho JM, Baek K, Yang JS, Lee JY. Influence of Cationic Surfactant on Adsorption of Cr(VI) Onto Activated Carbon. *J Hazard Mater* 2009;161(2-3):1565-1568.
- Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon. *Bioresour Technol* 2001;80(1):87-89.
- Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Adsorptive Removal of Cr(VI) Using Modified Wheat Residue. *J Colloid Interface Sci* 2010;349(1):256-264.
- Leliz T, Arenas, Eder C, Lima Araci A, dos Santos Jr, Julio CP Vaghetti, Tania MH, Costa Edilson V. Benvenuti. Use of Statistical Design of Experiments to Evaluate the Sorption Capacity of 1,4-Diazoniabicyclo(2.2.2)(Octane/Silica Chloride for Cr (VI) Adsorption. *Collo Surf. A: Physicochem. Eng Asp* 2007;297:240-248.
- Zimmermann AC, Mecabô A, Fagundes T, Rodrigues CA. Adsorption of Cr(VI) Using Fe-Crosslinked Chitosan Complex (Ch-Fe). *J Hazard Mater* 2010;179(1-3):192-196.
- Chand R, Watari T, Inoue K, Torikai T, Yada M. Evaluation of Wheat Straw and Barley Straw Carbon for Cr(VI) Adsorption. *Sep Pur Technol* 2009;65(3):331-336.
- Koby M. Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies. *Bioresour Technol* 2004;91(3):317-321.
- Wu Y, Zhang S, Guo X, Huang H. Adsorption of Chromium(III) on Lignin. *Bioresour Technol* 2008;99(16):7709-7715.

12. Clescerl L, et al. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21th ed. Washington: APHA; 2005.
13. Ghanizadeh Gh, Asgari Gh. Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char. Iran J Health Environ 2009;2(2):104-113. [Full Text in Persian]
14. ASTM. Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon. D2862-97R04. Book of Standards. 26th ed. Washington: DC: ASS; 2007. p. 396-405. (Vol.15.01)
15. Ghanizadeh Gh, Ehrampoush MH, Ghaneian MT. Application of Iron Impregnated Activated Carbon for Removal of Arsenic from Water. Iran J Environ Health Sci Eng 2010;7(2):145-156.
16. Choy KK, McKay G. Sorption of Cadmium, Copper, and Zinc Ions Onto Bone Char Using Crank Diffusion Model. Chemosphere 2005;60(8):1141-50.
17. Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. Adsorption of Fluoride Ions Onto Carbonaceous Materials. J Colloid Interface Sci 2004;275(1):35-9.
18. Czerniczyniec M, Farias S, Magallanes J, Cicerone D. Arsenic(V) Adsorption Onto Biogenic Hydroxyl Apatite: Solution Composition Effects. Water Air Soil Pollut 2007;180(1-4):75-82.
19. Rezaee A, Ghanizadeh G, Behzadiyannejad G, Yazdanbakhsh A, Siyadat SD. Adsorption of Endotoxin from Aqueous Solution Using Bone Char. Bull Environ Contam Toxicol 2009;82(6):732-7.
20. Ghaneian MT, Ghanizadeh Gh, Gholami M, Ghaderinasab F. Application of Eggshell as A Natural Sorbent for the Removal of Reactive Red 123 Dye from Synthetic Textile Wastewater. Tabibe Sharg 2010;11(4):25-34. [Full Text in Persian]
21. Wang XS, Chen LF, Li FY, Chen KL, Wan WY, Tang YJ. Removal of Cr (VI) with Wheat-residue Derived Black Carbon: Reaction Mechanism and Adsorption Performance. J Hazard Mater 2010;175(1-3):816-822.
22. Zeng Y, Woo H, Lee G, Park J. Adsorption of Cr(VI) on Hexadecylpyridinium Bromide (HDPB) Modified Natural Zeolites. Microporous Mesoporous Mater 2010;130(1-3):83-91.
23. Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of Basic and Reactive Dyes Using Ethylenediamine Modified Rice Hull. Bioresour Technol 2007;98(15):2792-9.
24. Sulak MT, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Wheat Bran. Bioresour. Technol 2007;98(13):2590-8.
25. Hameed BH, Ahmed AA, Aziz N. Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Acid Dye Adsorption on Activated Palm Ash. Chem Eng J 2007;133(1-3):195-203.