

## مطالعه جذب تعادلی کروم شش ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از سبوس برنج

محبوبه نامنی<sup>۱</sup>

mahboobeh\_n@yahoo.com

سید محمدرضا علوی مقدم<sup>۲</sup> (عهده دار مکاتبات)

مختار آرامی<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۸۶/۹/۱۵

تاریخ دریافت: ۸۶/۷/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، جذب کروم شش ظرفیتی توسط سبوس برنج به صورت ناپیوسته مطالعه شده است. اهداف اصلی این مطالعه شامل بررسی جذب کروم از محلول آبی توسط سبوس برنج، مطالعه اثر پارامترهای مهم مانند  $pH$ ، زمان تماس و غلظت اولیه کروم بر کارایی فرایند جذب و تعیین ایزوترم جذب مناسب و پارامترهای سینتیکی فرایند جذب کروم بر روی سبوس برنج می باشد. نتایج حاصل حاکی از آن است که جذب کروم توسط سبوس برنج پس از ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل می رسد و پس از این زمان تغییرات نامحسوسی در بازدهی حذف کروم مشاهده می شود. در  $pH$ های پایین تر، میزان جذب کروم بیشتر می شود و حداکثر درصد حذف کروم (۹۹/۸٪) در  $pH$  برابر با ۲ برای غلظت اولیه کروم  $5 \text{ mg/l}$  به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه کروم میزان جذب کاهش می یابد. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان می دهد که جذب کروم توسط سبوس برنج در میان شش ایزوترم مطالعه شده (لانگمیر، فرنللیچ،  $BET$ ،  $D-R$ ،  $Temkin$  و  $Generalized$ ) از ایزوترم فرنللیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۷ پیروی می کند. حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای برای شرایط آزمایشگاهی موجود در این مطالعه  $0/۲۰۸ \text{ mg/g}$  به دست آمده است. به علاوه سینتیک جذب کروم توسط جاذب مورد مطالعه با مدل مرتبه شبه اول و ضریب همبستگی  $R^2 > 0/۹۹$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  تطابق دارد. همچنین نتایج نشان می دهد که سبوس برنج می تواند به عنوان جایگزینی ارزان و کم هزینه برای جاذب های تجاری موجود در حذف کروم ( $VI$ ) از آب و فاضلاب به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، کروم ( $VI$ )، سبوس برنج، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استادیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- عضو هیأت علمی، دانشکده نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

## مقدمه

آن به عنوان ماده زاید حاصل از فرایندهای کشاورزی، گزینه ای مناسب می باشد. وجود ترکیباتی مانند سلولز، لیگنین و سیلیکا در این ماده با جایگاه های سطحی قادر به جذب فلزات نیز استفاده از سبوس برنج را به عنوان یک جاذب طبیعی کم هزینه برای کروم (VI) تأیید می کند (۸).

هدف از این مطالعه عبارت است از ۱- بررسی جذب کروم از محلول آبی توسط سبوس برنج، ۲- مطالعه اثر پارامترهای مختلف مانند زمان تماس، pH و غلظت اولیه کروم بر فرایند جذب و ۳- پیدا کردن ایزوترم جذب مناسب و درجه سینتیک فرایند جذب برای جذب کروم (VI) توسط سبوس برنج.

## مواد و روش ها

جاذب مورد استفاده در این تحقیق، سبوس برنج بود که از الک استاندارد نمره ۳۰ عبور داده شد و اندازه ذرات بین ۲۹۷ تا ۵۹۵ میکرومتر (عبوری از الک ۳۰ و مانده روی الک ۵۰) بدون پیش تصفیه و شستشو برای آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت.

برای تهیه محلول کروم (VI) با غلظت های متفاوت، از دی کرومات پتاسیم با درجه خلوص ۹۵٪ ساخت شرکت Merck استفاده شد. ابتدا محلول ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر از کروم با اضافه کردن ۲۸۲/۸ میلی گرم دی کرومات پتاسیم به یک بالن حجمی ۲۰۰ میلی لیتری با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر تهیه شد. سپس در هر مرحله، محلول کروم با غلظت های مورد نظر از طریق افزودن مقدار دقیقی از محلول تهیه شده فوق (۵۰۰ mg/l) به ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر در بالن حجمی آماده گردید. به عنوان مثال برای تهیه محلول ۵ mg/l کروم (VI) مقدار ۲ میلی لیتر از محلول اولیه ساخته شده (۵۰۰ mg/l) به بالن حجمی ۲۰۰ ml افزوده و تا رسیدن به این حجم با آب مقطر دو بار تقطیر رقیق شد. آزمایش های جذب در دمای  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  انجام شد و pH محلول توسط pH متر (مدل WTW ساخت کشور آلمان) و با

حضور فلزات سنگین در فاضلاب های صنعتی، مشکلی عمده در تخلیه آن ها به آب های سطحی به حساب می آید. برخی از فلزات سنگین مانند جیوه، سرب، کادمیوم، مس، کروم و نیکل حتی در مقادیر بسیار جزئی نیز سمی می باشند (۱). کروم یکی از این فلزات سمی است که از فرایندهای صنعتی مختلفی مانند فرایندهای دباغی چرم، آبکاری فلزات، ساخت رنگ و کاغذ تولید می شود. کروم در محیط آبی عمدتاً به دو حالت سه و شش ظرفیتی وجود دارد (۲). کروم شش ظرفیتی در ابتدا به صورت یون های کرومات  $\text{CrO}_4^{2-}$  و دی کرومات  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  وجود دارد (۲ و ۳). استاندارد US EPA برای غلظت حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی  $0.1 \text{ mg/l}$  می باشد. این استاندارد براساس غلظت فرم سه و شش ظرفیتی کروم محلول می باشد. کروم اثرات بسیار شدیدی بر سلامتی انسان دارد. در صورت قرار گرفتن به مدت طولانی در معرض کروم و مقادیر بالاتر از حد مجاز استاندارد، مشکلاتی مانند آسیب به ریه، کلیه، بافت های عصبی و پوست در انسان ایجاد می گردد (۴).

متداول ترین فرایندهای فیزیکی - شیمیایی تصفیه برای حذف کروم از فاضلاب صنعتی عبارتند از تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز و استخراج با حلال (۵). با توجه به این که این روش ها دارای معایب قابل توجهی مانند حذف ناکامل فلزات، نیاز به تجهیزات و سیستم های نظارتی با هزینه بالا، نیاز به انرژی یا مقادیر زیاد مواد شیمیایی، تولید لجن یا سایر مواد زاید که نیاز به دفع و امحا دارند می باشد (۶)، در سال های اخیر استفاده موفقیت آمیز از مواد طبیعی کم هزینه مثل خاک اره (۷)، شلتوک برنج (۸)، پوسته بادام زمینی (۹) و غیره برای حذف کروم (VI) به علت فقدان بیشتر مشکلات ذکر شده فوق، توجه اغلب محققان را به خود جلب کرده است. بدین منظور محصولات جانبی مختلف حاصل از کشاورزی می تواند گزینه خوبی برای حذف کروم (VI) باشد. سبوس برنج به علت تولید سالیانه بالا در کشورهای مختلف از جمله ایران و محسوب شدن

دور در دقیقه، pH برابر با ۳ و غلظت اولیه کروم ۵ میلی گرم بر لیتر) در زمان اختلاط یک ساعت انجام شد. در تمامی مراحل فوق، پس از اختلاط در زمان تعیین شده، محلول های حاوی جاذب از کاغذ صافی عبور داده شدند و غلظت کروم (VI) در محلول عبوری توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل DR/4000U در طول موج ۵۴۰ نانومتر براساس تکنیک های رنگ سنجی براساس دستورالعمل شماره 3500-Cr B مرجع معتبر Standard Method سال ۱۹۹۲ ویرایش هیجدهم انجام گرفته است (۱۰). درصد حذف یا جذب از تقسیم تفاضل غلظت اولیه و غلظت باقی مانده بر غلظت اولیه، ضربدر ۱۰۰ به دست می آید. به منظور اطمینان از صحت نتایج حاصله، هر آزمایش سه بار تکرار شده است.

#### نتایج

##### اثر زمان بر میزان جذب کروم

زمان تماس یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرایند جذب در حالت ناپیوسته است. نتایج اثر زمان تماس بر میزان جذب کروم در نمودار ۱ ارایه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، نرخ جذب در مراحل اولیه سریع بوده و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته و پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت می شود. جذب کروم توسط سبوس برنج تقریباً بعد از دو ساعت به حالت تعادل خواهد رسید و میزان جذب کروم (VI) در این زمان به ۸۷/۶٪ می رسد. اگرچه مقدار حداکثر جذب پس از حدود ۴ ساعت ۹۷/۸٪ به دست آمده است. در تحقیق مشابهی که توسط Guo و همکاران در سال ۲۰۰۴ برای جذب کروم (VI) توسط سبوس سرنج انجام شده است نیز زمان تعادل ۲ ساعت به دست آمده است (۱۱).

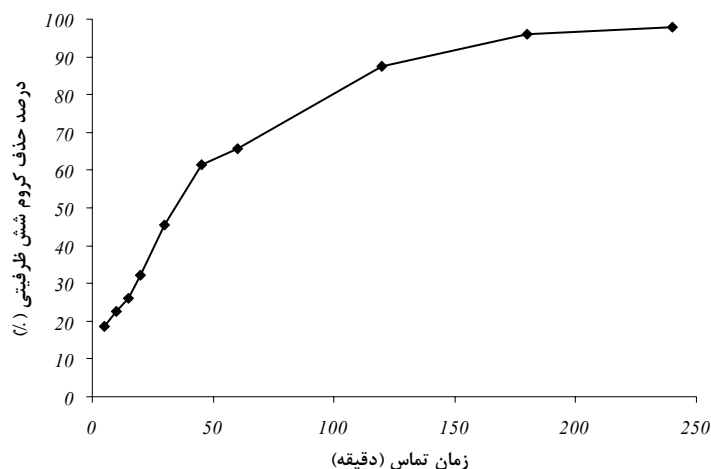
استفاده از محلول ۰/۱ نرمال اسید سولفوریک و NaOH تنظیم گردید. در هر مرحله مقدار دقیق و مشخصی از جاذب به نمونه ها اضافه شده و توسط دستگاه جارتست ساخت شرکت زاگ شیمی با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه در مدت زمان مشخص مخلوط گردید. اثر پارامترهای مختلف بر میزان جذب کروم به شرح زیر بررسی شد:

۱. **بررسی اثر زمان تماس:** در این مرحله زمان اختلاط متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. میزان جذب کروم در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ دقیقه و با شرایط ثابت مقدار جاذب ۲ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر pH برابر با ۳، غلظت اولیه کروم ۵ میلی گرم بر لیتر، دمای ۲۵°C و سرعت اختلاط ۲۵۰ دور در دقیقه بررسی شد. برای مطالعه سینتیک جذب نیز از این نتایج استفاده شده است.

۲. **بررسی اثر pH:** اثر pH بر میزان جذب در شش pH مختلف بررسی شد. شش نمونه با غلظت یکسان کروم (mg/l) ۵ و pH های مختلف ۲، ۳، ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تهیه شد و آزمایش ها با شرایط مقدار جاذب ۲ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر، دمای ۲۵°C و سرعت اختلاط ۲۵۰ دور در دقیقه در زمان اختلاط یک ساعت انجام گرفت.

۳. **بررسی اثر غلظت اولیه کروم:** به منظور تعیین اثر غلظت های مختلف کروم بر میزان جذب، این مرحله از آزمایش ها در شش غلظت مختلف کروم بررسی شد. محلول ها با غلظت مختلف ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر کروم به ترتیب از طریق افزودن مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ میلی لیتر از محلول اولیه کروم ساخته شده (۵۰۰ mg/l) به بالن های حجمی ۲۰۰ میلی لیتری با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر ساخته شده و آزمایش ها در pH برابر با ۳، دمای ۲۵°C، سرعت اختلاط ۲۵۰ دور در دقیقه و زمان اختلاط یک ساعت انجام گرفت.

۴. **بررسی ایزوترم های جذب:** آزمایش ها در شش مقدار جاذب مختلف (۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر) و یکسان بودن سایر عوامل (دمای ۲۵°C، سرعت اختلاط ۲۵۰



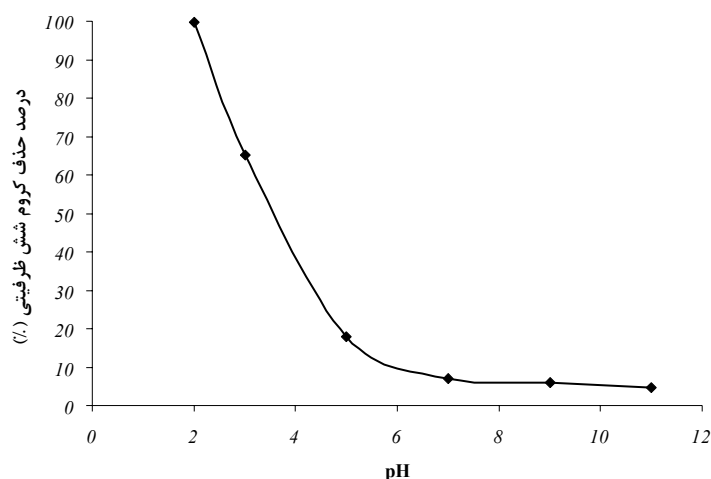
نمودار ۱- اثر زمان تماس بر جذب کروم (VI) (مقدار جاذب =  $2\text{gr}/100\text{ml}$ ،  $\text{pH}=3$ ، غلظت کروم  $5\text{ppm}$ ، دما =  $25^\circ\text{C}$ ،

سرعت اختلاط =  $250\text{rpm}$

#### اثر pH محلول بر میزان جذب کروم

است. نتایج این تحقیق نشان می دهد میزان جذب کروم در زمان تماس یک ساعت در pH های ۲، ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب  $1/99\%$ ،  $2/65\%$ ،  $1/18\%$ ،  $7/6\%$  و  $4/6\%$  بوده است. این پدیده را می توان چنین توجیه کرد که در pH پایین، سطح جاذب توسط مقادیر زیادی از یون های  $\text{H}^+$  احاطه می شود و در نتیجه نزدیک شدن یون های با بار منفی  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  به سمت جاذب افزایش می یابد (۱۶). هرچه بار مثبت سطح جاذب بیشتر باشد، نرخ حذف کروم (VI) در محلول سریع تر خواهد بود. بنابراین pH محلول از اهمیت زیادی در حذف کروم توسط سبوس برنج برخوردار است.

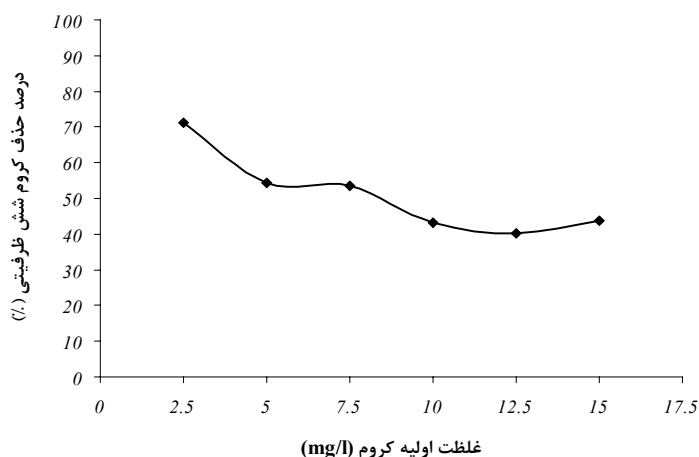
مقدار pH محلول نیز از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی فاضلاب محسوب می شود (۱۲). نتایج حذف کروم در pH های مختلف در نمودار ۲ ارایه شده است. همان گونه که مشاهده می شود مقدار مناسب pH برای حذف کروم توسط سبوس برنج ۲ می باشد. برخی از مطالعات گذشته نشان می دهد که pH محلول های حاوی کروم عموماً بسیار اسیدی است و حذف کامل کروم (VI) فقط در pH های بسیار اسیدی مثل ۲ انجام می گیرد (۱۳ و ۱۴). در مطالعه Oliveira و همکاران در سال ۲۰۰۵ حداکثر مقدار حذف کروم (VI) در pH پایین و در حدود  $1/5$  تا ۲ به دست آمده است (۱۵). مطالعه کنونی نیز به نتایج مشابهی دست یافته



نمودار ۲ - اثر pH بر جذب کروم (VI) (زمان تماس = ۱ ساعت، مقدار جاذب = ۲gr/۱۰۰ml، غلظت اولیه کروم = ۵ppm، دما = ۲۵°C، سرعت اختلاط = ۲۵۰rpm)

#### اثر غلظت اولیه بر میزان جذب کروم

غلظت اولیه یکی دیگر از عواملی است که بر بازده جذب تأثیرگذار است. نتایج تأثیر غلظت اولیه کروم بر بازده حذف آن در نمودار ۳ آرایه شده است.



نمودار ۳ - اثر غلظت اولیه بر جذب کروم (VI) (زمان تماس = ۱ ساعت، مقدار جاذب = ۲gr/۱۰۰ml، pH = ۳، دما = ۲۵°C، سرعت اختلاط = ۲۵۰rpm)

علاوه محدودیت ابعاد حفره های جاذب و نیروهای دافعه الکتروستاتیک بین بار منفی یون های ماده جذب شونده باعث می شود که میزان جذب کاهش یافته و در نتیجه درصد حذف یون های فلزی نیز کاهش می یابد (۱۱). اگرچه درصد حذف با افزایش غلظت کروم کاهش می یابد اما مقدار کروم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب افزایش پیدا می کند (۱۸).

همان گونه که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه کروم بازده حذف آن کاهش می یابد. به گونه ای که با افزایش غلظت اولیه کروم از ۲/۵ تا ۱۵ میلی گرم بر لیتر، میزان جذب آن از ۷۱/۲٪ به ۴۳/۷۳٪ کاهش پیدا می کند. این پدیده را می توان چنین توصیف کرد که با افزایش غلظت، مکان های موجود برای جذب بر روی سطح جاذب کمتر می شود (۱۷) به

## ایزوترم جذب

فردلیچ، BET، Temkin، D-R و Generalized در دمای ثابت ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) و مقادیر مختلف جاذب مدل شده است. معادلات این ایزوترم ها در جدول ۱ خلاصه شده است.

ایزوترم های جذب جهت توصیف ظرفیت جذب به منظور آسان کردن ارزیابی امکان سنجی این فرایند برای کاربرد در نظر گرفته شده و برای آنالیز و طراحی سیستم جذب مفید می باشد (۱۹). در این مطالعه جذب تعادلی کروم توسط ذرات سیوس برنج با استفاده از ایزوترم های لانگمیر،

جدول ۱ - معادلات ایزوترم ها

پارامترها	معادله ایزوترم	ایزوترم
$C_e$ : غلظت در حالت تعادل (mg/l) $q_e$ : مقدار ماده جذب شده به ازای یک واحد وزن جاذب در حالت تعادل (mg/g) $\theta$ (mg/g) و $b$ (mg <sup>-1</sup> ): ثابت های لانگمیر به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی جذب	$q_e = \frac{\theta \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	لانگمیر
$K$ : شاخصی برای ظرفیت جذب $1/n$ : شدت جذب	$q_e = K C_e^{1/n}$	فردلیچ
$q_m$ : مقدار ماده جذب شده موجود در محلول در تشکیل یک لایه اشباع بر روی جاذب (mg/g) $K_b$ : ثابت توصیف کننده انرژی اثر متقابل بین جاذب و جذب شونده $C_s$ : غلظت اشباع ماده جذب شونده در محلول (mg/l)	$q_e = \frac{q_m K_b C_e}{(C_s - C_e) [1 + (K_b - 1) \frac{C_e}{C_s}]}$	BET
$RT/b = B$ و $A$ ثابت ایزوترم Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$	Temkin
$\varepsilon$ (پتانسیل پولانی) = $RT \ln(1 + 1/C_e)$ $q_e$ : مقدار یون های جذب شده به ازای یک واحد وزن جاذب (mg/g) $X'_m$ : ظرفیت جذب جاذب (mg/g) $C_e$ : غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول (mg/l) $K'$ : ثابت مربوط به انرژی جذب (mol <sup>2</sup> /KJ <sup>2</sup> ) $R$ : ثابت عمومی گازها (kJ/K.mol) $T$ : دما (K)	$q_e = X'_m \exp(-K'\varepsilon^2)$	D-R
$K$ : ثابت اشباع (mg/l) $n_b$ : ثابت جذب $q_{max}$ : حداکثر ظرفیت جذب جاذب (به دست آمده از ایزوترم لانگمیر) (mg/g)	$q_e = \frac{q_{max} C_e^{n_b}}{K + C_e^{n_b}}$	Generalized

ایزوترم D-R نیز بر فرض جذب بر روی سطوح هتروژن استوار است. در ایزوترم DR فرض شده است که افت انرژی جذب بر خلاف وضعیت لگاریتمی فرض شده در معادله فرندلیچ به صورت خطی می باشد. در این مدل اثرات متقابل بین ماده جاذب و جذب شونده به صورت غیر مستقیم در نظر گرفته شده است و در نتیجه به علت این اثرات متقابل انرژی جذب تمام مولکول ها در لایه های جذب به صورت خطی کاهش می یابد (۲۲).

جهت مقایسه عددی میزان تطابق مدل های مطالعه شده،  $\Delta q$  (انحراف معیار) برای مقادیر محاسبه شده و آزمایشگاهی، با استفاده از معادله ۲ محاسبه شده است (۲۳).

معادله (۲)

$$\Delta q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(q_{t,exp} - q_{t,cal}) / q_{t,exp}]^2}{n-1}}$$

مقادیر  $R^2$  (ضریب همبستگی) محاسبه شده توسط رگرسیون خطی برای ایزوترم های مطالعه شده در جدول ۲ ارائه شده است.

مدل لانگمیر برای جذب تک لایه ای بر روی سطح ماده جاذب دارای مکان های جذب محدود و یکسان معتبر است. مشخصه ضروری ایزوترم لانگمیر توسط ثابت  $R_L$  که به پارامتر تعادلی معروف می باشد به صورت زیر تعریف می شود:

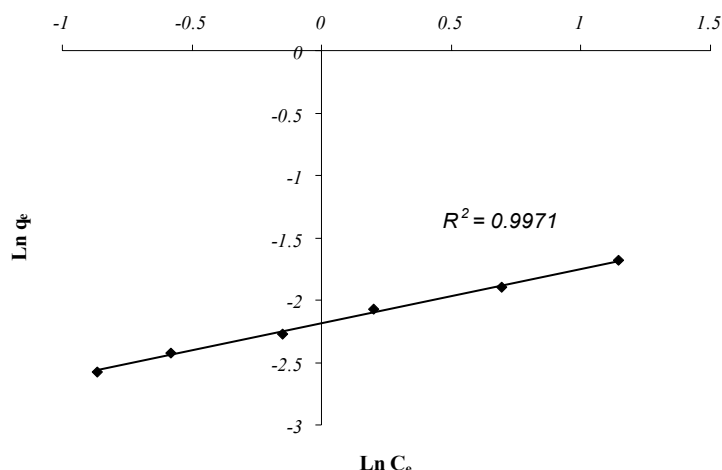
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1)$$

به طوری که  $b$  ثابت لانگمیر و  $C_0$  غلظت اولیه کروم (mg/l) می باشد. مقدار  $R_L$  نوع ایزوترم را نشان می دهد، به گونه ای که اگر  $R_L=0$  ایزوترم غیرقابل برگشت،  $0 < R_L < 1$  ایزوترم مطلوب،  $R_L=1$  ایزوترم خطی و اگر  $R_L > 1$  باشد ایزوترم نامطلوب است (۲۰).

مدل فرندلیچ براساس جذب تک لایه ای بر روی مکان های جذب هتروژن و دارای انرژی های نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است. در ایزوترم فرندلیچ زمانی که  $K_F$  افزایش می یابد ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب شونده مورد نظر افزایش می یابد، همچنین مقدار  $n$  بین ۱ تا ۱۰ نشان دهنده فرایند جذب مناسب می باشد. اگر مقدار  $n$  نزدیک به ۱ باشد هتروژن بودن سطح کم اهمیت تر و اگر نزدیک به ۱۰ باشد مهم تر می شود (۲۱).

جدول ۲ - پارامترهای ایزوترم های جذب

$\Delta q$ (%)	$R^2$	ثابت های ایزوترم		نوع ایزوترم
۵/۶۱	۰/۹۷۹	$b = ۱/۳۲۵$ (1/mg)	$\theta = ۰/۲۰۸$ (mg/g)	لانگمیر
۱/۸۴	۰/۹۹۷	$n = ۲/۲۹۲$	$K = ۰/۱۱۳$	فرندلیچ
۲۹/۳۷	۰/۹۶۷	$K_b = - ۳۲/۴۰۱$	$q_m = ۰/۰۷۳$ (mg/g)	BET
۱۰/۱۶	۰/۹۰۵	$Xm' = ۰/۱۶۶$ (mg/g)	$K' = ۰/۰۹۴۲$ (mol <sup>2</sup> /Kj <sup>2</sup> )	D-R
۴/۶۸	۰/۹۸۳	$B = ۰/۰۵۳۴$	$A = ۹/۰۹۶$	Temkin
۸/۲۵	۰/۹۳۹	$n_b = ۱/۲۵۰۴$	$K = ۰/۷۰۳$ (mg/l)	Generalized



نمودار ۴ - ایزوترم فرندلیچ برای جذب کروم (VI) توسط سبوس برنج (زمان تماس = ۱ ساعت، pH=۳، غلظت اولیه کروم = ۵ppm، دما = ۲۵°C، سرعت اختلاط = ۲۵۰rpm)

شبه اول (۲۵)، و معادله هو<sup>۲</sup>، مکانیزم مرتبه شبه دوم (۲۶)، محاسبه کرد. فرم خطی معادله مرتبه شبه اول عبارت است از:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (۳)$$

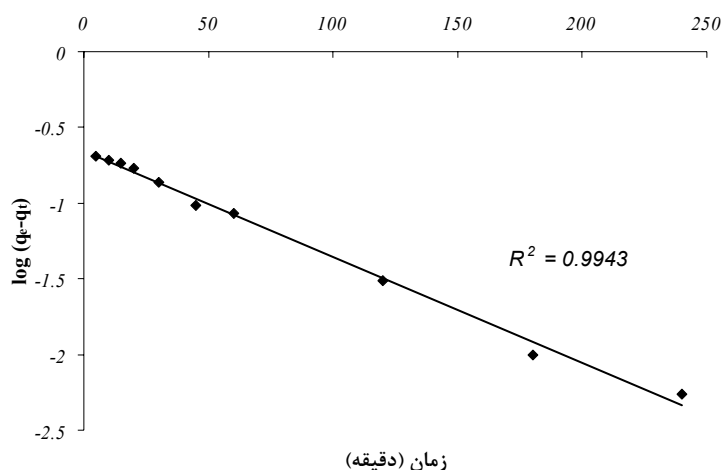
به طوری که  $q_e$  مقدار کروم جذب شده در لحظه تعادل (mg/g)،  $q_t$  مقدار کروم جذب شده در زمان  $t$  (mg/g) و  $K_1$  ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه شبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) می باشد. اگر نمودار  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  برای شرایط آزمایشگاهی مورد نظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می آید که می توان ثابت سرعت  $K_1$  و ضریب همبستگی  $R^2$  را از این نمودار محاسبه نمود (۲۵). فرم خطی معادله مرتبه شبه اول برای نتایج آزمایشگاهی به دست آمده، در نمودار ۵ ارائه شده است.

براساس نتایج حاصل مقدار  $R_L$  برای سیستم جذب مورد مطالعه ۰/۱۳۱ می باشد که این رقم نشان دهنده این است که سبوس برنج برای جذب کروم (VI) از محلول آبی تحت شرایط موجود در این مطالعه مطلوب و مناسب می باشد. مقدار منفی به دست آمده برای ثابت ایزوترم BET نشان دهنده نامناسب بودن این مدل جهت تشریح فرایند جذب می باشد زیرا این ثابت نشان دهنده انرژی جذب سطحی است (۲۴). براساس نتایج حاصل نمودار ۴ فرایند جذب کروم (VI) توسط سبوس برنج از ایزوترم فرندلیچ تبعیت می کند.

### سینتیک جذب

یکی از مهم ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان اقامت ماده جذب شونده و ابعاد راکتور)، پیش بینی سرعت فرایند جذب می باشد که توسط سینتیک سیستم کنترل می شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می دهد. به منظور بررسی مکانیزم جذب، ثابت های جذب را می توان با استفاده از معادله لاگرگرن<sup>۱</sup>، مکانیزم مرتبه





نمودار ۵ - سینتیک جذب مرتبه شبه اول برای جذب کروم (VI) توسط سبوس برنج (pH=۳) مقدار جاذب = ml  
 غلظت اولیه کروم = ۵ppm، دما = ۲۵°C، سرعت اختلاط = ۲۵۰rpm

جدول ۳- ثابت های سینتیکی برای مدل های مرتبه شبه

#### اول و دوم

درجه سینتیک		پارامتر
درجه اول	درجه دوم	
۰/۲۲۱	۰/۲۹۲	$q_e$ (mg/g)
۰/۰۱۶	۰/۰۷۹	ثابت سرعت تعادل (K)
۰/۹۹۴۳	۰/۹۹۱۱	ضریب همبستگی ( $R^2$ )
۸/۱۱	۱۳/۹۳	$\Delta q$ (%)

#### نتیجه گیری

در این مطالعه امکان سنجی استفاده از سبوس برنج به صورت خام و بدون پیش تصفیه به عنوان یک جاذب کم هزینه و ارزان جهت حذف کروم (VI) از محلول های آبی بررسی شده است. مهم ترین نتایج تحقیق عبارتند از:

- فرایند جذب حدوداً پس از ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل رسیده و در این زمان درصد حذف کروم ۸۷/۶٪ در pH برابر با ۳ و غلظت اولیه کروم ۵ میلی گرم بر لیتر می باشد.

همچنین فرم خطی معادله مرتبه شبه دوم به صورت معادله ۴ نوشته می شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

که در آن  $q_e$  مقدار کروم جذب شده در لحظه تعادل (mg/g) و  $K_2$  ثابت سرعت تعادل مرتبه شبه دوم (g/mg.min) می باشد. با رسم نمودار  $t/q_t$  بر حسب  $t$  ثابت سرعت  $K_2$  و  $R^2$  به دست می آید (۲۶). مقادیر  $K_1$ ،  $q_e$  و  $R^2$  (ضریب همبستگی برای سینتیک جذب مرتبه شبه اول) و  $K_2$ ،  $q_e$  و  $R^2$  (ضریب همبستگی برای سینتیک جذب مرتبه شبه دوم) محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل، فرایند جذب کروم توسط سبوس برنج تطابق خوبی ( $R^2 > 0.99$ ) با مدل مرتبه شبه اول داشته و از این سینتیک پیروی می کند.

صنعتی امیرکبیر و کارشناسان محترم آزمایشگاه محیط زیست و شیمی مصالح خانم ها مریم اکبری و الهام پاسبان که ما را در انجام این تحقیق یاری داده اند تشکر و قدردانی نمایند.

#### منابع

1. Verma, A., Chakraborty, S., Basu, J.K. (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separ. and Purif. Technol.* 50, pp. 336–341.
2. Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M. (2006). Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* B138, pp. 142–151.
3. Khezami, L. and Capart, R. (2005). Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 123, pp. 223–231.
4. US EPA, National Primary Drinking Water Regulations, Ground Water and Drinking Water, Consumer Factsheet on: CHROMIUM, 1995. Available: <http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-loc/chromium.html>.
5. Dursun, A.Y., Uslu, G., Tepe, O. (2003). A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*, *Biochem. Eng. J.* 15, pp. 87–92.
6. Aksu, Z., Gonen, F. and Demircan, Z. (2002) Biosorption of chromium (VI) ions by Mowital B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochem.* 38, 175–186.

- میزان جذب کروم (VI) شدیداً وابسته به pH محلول بوده و نتایج حاصل حاکی از آن است که بالاترین میزان جذب کروم توسط سبوس برنج (۰/۹۹/۸)، در pH ۲ اتفاق می افتد. این پدیده را می توان چنین توجیه کرد که در pH پایین، میزان یون های  $H^+$  اطراف جاذب افزایش می یابد و در نتیجه نزدیک شدن یون های با بار منفی  $Cr_2O_7^{2-}$  به سمت جاذب افزایش و میزان جذب بیشتر می شود.
  - با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی در محلول، میزان جذب کاهش می یابد. این پدیده ناشی از کاهش مکان های موجود برای جذب بر روی سطح جاذب است که منجر به کاهش درصد حذف کروم می شود.
  - تفاوت چندانی میان مقادیر  $R^2$  به دست آمده برای شش مدل ایزوترم جذب مطالعه شده وجود ندارد اما از بین این شش مدل، مدل فرندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۷ و همچنین مقدار انحراف معیار کمتر بهترین تطابق را با اطلاعات آزمایشگاهی حاصل از فرایند جذب کروم توسط سبوس برنج نشان می دهد.
  - حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای برای شرایط آزمایشگاهی موجود در این مطالعه ۰/۲۰۸ mg/g به دست آمده است.
  - سینتیک جذب کروم توسط سبوس برنج از مدل مرتبه شبه اول با ضریب همبستگی ( $R^2 = ۰/۹۹۴۳$ ) در دمای ( $25^\circ C$ ) پیروی می کند.
- نتایج حاصل از این تحقیق حاکی از آن است که می توان از سبوس برنج به عنوان یک جاذب مؤثر و کم هزینه و در عین حال قابل دسترس برای حذف کروم (VI) از محلول های آبی استفاده نمود.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند تا از همکاری معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مسئولین محترم دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست دانشگاه

- in the USA, *Environ. Sci. Policy* 5, pp. 121–133.
15. Oliveira, E.A., Montanher, S.F., Andrade, A.D., No'brega, J.A., Rollemberg, M.C. (2005). Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran, *Process Biochemistry* 40, 3485–3490.
  16. Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M. (2005). Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically treated biomass of *Ecklonia* sp, *Chemosphere* 60, pp. 1356–1364.
  17. Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A. and Margrave, J.L. (2003) Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *Journal of Hazardous Material*, B100, 53–63.
  18. Ranganathan, K. (2000) Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisatifolia* leaves, *Bioresource Technology*, 73, 99–103.
  19. Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A. (2006). Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 138, pp. 604–613.
  20. Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M. (2006). Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes, *Chemosphere* 65, pp. 1999–2008.
  21. Jimenez, M.M.D., Gonzalez, M.P.E., Cid, A.A.P. (2005). Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution, *Colloids Surf. A* 254, pp. 107–114.
  22. Kumar, B.G.P., Shivakamy, K., Miranda, L.R., Velan, M. (2006). Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption
  7. Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S., Naidu, R. (2005). Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent, *Bioresour. Technol.* 96, pp. 309–316.
  8. Tarley, C.R.T. and Arruda, M.A.Z. (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling by-products Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere* 54, pp. 987–995.
  9. Brown, P., Jefcoat, I.A., Parrish, D. (2000). Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Adv. Environ. Res.* 4, pp. 19–29.
  10. Standard Methods for examination of water and wastewater, 18th ed. (1992), published by American Public Health Association, Washington DC, USA.
  11. Guo, Y., Qi, J., Yang, Sh., Yu, K., Wang, Z., Xu, H. (2002). Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Materials Chemistry and Physics* 78, 132–137.
  12. Zhang, Y., William, T., Berger, F. (2003). Factors affecting removal of selenate in agricultural drainage water utilizing rice straw, *Sci. Total Environ.* 305, pp. 207–216.
  13. Nourbakhsh, M., Sag, Y., Ozer, D. (1994). A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial wastewaters, *Process Biochem.* 29, pp. 1–5.
  14. Baral, A. and Engelken, R.D. (2002). Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries

25. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, pp. 1–39.
26. Ho, Y.S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process. Biochem.* 34, pp. 451–465.
23. Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M. (2006). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.*, Article in press.
24. Ramakrishna, K.R. and Viraraghavan, T. (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci. Technol.* 36, pp. 189–196.