



ORIGINAL ARTICLE

Received:2021/03/18

Accepted:2021/07/04

**Evaluation of Usual and Acid-Modified Fig Leaves Powder Application as a Biosorbent for Removing Chromium (VI) from Aqueous Solutions**

Atefeh Narimanpour(MS.c.)<sup>1</sup>, Mohammad Taghi Ghaneian(Ph.D.)<sup>2</sup>, Mohammad Hassan Ehrampoosh(Ph.D.)<sup>2</sup>

1. Corresponding Author: M.Sc. in Environmental Engineering, Islamic Azad University, Yazd, Iran.

Email:atefeh.narimanpour@gmail.com Tel:0989153671343

2. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Public Health Faculty, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

3. Professor, Environmental Science and Technology Research Center, School of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

**Abstract**

**Introduction:** One of the worrying and increasing environmental problems is urban and industrial waste water pollution, such as chromium (Cr). Given the destructive effects of Cr and non-degradability, its removal is of great importance. Adsorption method by low-cost biosorbents has been a successful method in during the last decade. This study aims to examine the effect of usual and acid-modified fig leaves powder as a biosorbent for removing of Cr (VI) from a synthetic aqueous solution.

**Methods:** Laboratory tests were designed and implemented, including solution making of Cr (VI) and then in order to study the effect of different parameters, including solution pH, contact time, solution concentration, and adsorbent dosage, the secondary amount of chromium concentration was measured and compared by atomic absorption spectrometer.

**Results:** The results showed that for usual adsorbent, optimum parameters included pH 2, 200mg/l initial concentration, 40g adsorbent concentration, and 120min equilibrium time while for the modified adsorbent, optimum parameters were pH 3, 300mg/l initial concentration, 40g adsorbent concentration, and 120min equilibrium time. The maximum adsorption percentage of Cr (VI) in the first case was 54.33% and in the second case was 91.50%. In addition, by examining adsorption isotherms and kinetic models, it was found that Cr adsorption in both cases follows Langmuir isotherm ( $R^2=0.942$  for usual and  $R^2=0.975$  for modified adsorbent) and pseudo-second order kinetic model ( $R^2=0.976$  for usual and  $R^2=0.982$  for modified adsorbent).

**Conclusion:** More efficient removal of Cr using a modified adsorbent compared to usual adsorbent and previous studies indicates the suitability of modified fig leaves powder as an adsorbent of Cr (VI).

**Keywords:** Adsorption, Heavy Metals, Cr (VI)

**Conflict of interest:** The authors declared that there is no conflict of interest.



**This Paper Should be Cited as:**

Author:Atefeh Narimanpour,Mohammad Taghi Ghaneian,Mohammad Hassan Ehrampoosh. Evaluation of Usual and Acid-Modified Fig Leaves Powder.....  
 .Tolooebehdasht Journal.2022;21(1):86-97.[Persian]



## بررسی کاربرد پودر برگ انجیر به صورت معمولی و اصلاح شده اسیدی به عنوان جاذب زیستی در حذف فلز سنگین کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی

نویسندگان: عاطفه نریمان پور<sup>۱</sup>، محمدتقی قانعیان<sup>۲</sup>، محمدحسن احرامپوش<sup>۲</sup>

۱. نویسنده مسئول: کارشناس ارشد مهندسی منابع طبیعی-آلودگی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران.

تلفن تماس: ۰۹۱۵۳۶۷۱۳۴۳ Email: atefeh.narimanpour@gmail.com

۲. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی، یزد، ایران.

۳. استاد مرکز تحقیقات علوم و فناوری های محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی، یزد، ایران.

### چکیده

**مقدمه:** یکی از مشکلات زیست محیطی نگران کننده آلودگی فاضلاب های شهری و صنعتی به ترکیبات سمی فلزات سنگین از جمله فلز کروم می باشد. با توجه به اثرات مخرب فلز کروم و عدم تجزیه پذیری، حذف آن از اهمیت بالایی برخوردار است. روش جذب سطحی با استفاده از جاذب های زیستی ارزان قیمت، روشی موفق است که در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق اثر پودر برگ خشک- شده انجیر به عنوان یک جاذب زیستی ارزان قیمت به دو صورت معمولی و اصلاح شده با اسید نیتریک، بر حذف فلز کروم شش ظرفیتی از محلول آبی سنتتیک بررسی شده است.

**روش بررسی:** در این مطالعه بررسی آزمایشگاهی شامل محلول سازی کروم شش ظرفیتی انجام شده و سپس به منظور مطالعه اثر پارامترهای مختلف محلول و جاذب شامل pH محلول، زمان تماس، غلظت محلول و وزن جاذب، با دستگاه جذب اتمی مقدار ثانویه غلظت کروم اندازه گیری و مقایسه شده است.

**یافته ها:** برای جاذب معمولی  $pH=2$ ، غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر و زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه به عنوان پارامترهای بهینه و برای جاذب اصلاح شده  $pH=3$ ، غلظت اولیه ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر و زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه به عنوان پارامترهای بهینه حاصل شدند که درصد جذب حداکثر کروم شش ظرفیتی از محلول در حالت اول  $54/33\%$  و در حالت دوم  $91/50\%$  بودند. همچنین با بررسی ایزوترم ها و سینتیک جذب مشخص گردید که جذب کروم در هر دو حالت از ایزوترم لانگمویر ( $R^2=0/942$  برای معمولی و  $R^2=0/975$  برای اصلاح شده) و سینتیک شبه درجه دوم ( $R^2=0/976$  برای معمولی و  $R^2=0/982$  برای اصلاح شده) پیروی می کند.

**نتیجه گیری:** حذف مؤثرتر کروم با استفاده از جاذب اصلاح شده در مقایسه با جاذب معمولی و مطالعات قبلی، نشان دهنده مناسب بودن پودر برگ انجیر اصلاح شده به عنوان جاذب کروم شش ظرفیتی می باشد.

**واژه های کلیدی:** جذب سطحی، فلزات سنگین، کروم شش ظرفیتی

## طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال بیست و یکم

شماره اول

فروردین و اردیبهشت

شماره مسلسل: ۹۱

تاریخ وصول: ۱۳۹۹/۱۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۱۳



## مقدمه

شش ظرفیتی نسبت به کروم سه ظرفیتی، سمیت، تحرک و قابلیت انحلال بیشتری دارد و برای سلامت انسان بسیار مضر است (۵). تاکنون تحرک زیست محیطی و آلودگی کروم توسط محققین زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است و بنظر می رسد که کروم شش ظرفیتی حدود ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر از کروم سه ظرفیتی سمی تر است.

در سیستم محیط زیست  $Cr^{6+}$  به صورت اکسی آنیون های کرومات ( $Cr_2O_4^{2-}$ )، بی کرومات ( $HCrO_4^-$ )، و دی کرومات ( $Cr_2O_7$ ) حضور دارد و قابلیت انحلال آن در آب بسیار بالاست. در مقابل  $Cr^{3+}$  قابلیت انحلال کمتری در آب داشته و آمادگی رسوب گذاری بصورت  $Cr(OH)_3$  یا هیدروکسید مخلوط Fe و Cr در pH های بیشتر از ۴ را دارد. کروم سه-ظرفیتی در مواد با قابلیت انحلال پایین قرار دارد و بنابراین خارج از دسترس ارگانسیم هاست.

با توجه به مشکلات عمده زیست محیطی که توسط فلز کروم در طبیعت ایجاد می شود، روش های متعددی به منظور کاهش غلظت این آلاینده در طبیعت مورد بررسی قرار گرفته اند که امروزه روش جذب با اختلاف فاحش، کاربردی ترین و رایج ترین روش برای جذب کروم VI شده است. بخصوص اگر با مراحل بازتولید و بازیافت جاذب همراه شود. این بازتولید جاذب مشکل دفع لجن فرآیند را برطرف کرده و از لحاظ اقتصادی فرآیند را مقرون به صرفه تر می کند (۶). در سال های اخیر تمایل به استفاده از جاذب های مختلف زیاد شده است از جمله حذف کروم از پساب ها بوسیله باکتری، فارچ، گیاهان آبی و دیگر انواع گیاهان گزارش شده است. این جاذب ها اگرچه عملکرد خوبی از خود در مقیاس آزمایشگاهی نشان داده اند ولی

آلودگی رو به افزایش فاضلاب های شهری و صنعتی به ترکیبات سمی فلزات سنگین، در اثر توسعه و رشد صنایع در طی سال های اخیر یک مسئله نگران کننده محسوب می گردد. یکی از منابع آلاینده مهم، فلز کروم است که ورود آن ها به منابع آبی معمولاً از طریق پساب خروجی بسیاری از صنایع از جمله تولید فولاد زنگ نزن، آبکاری فلزات، چرم سازی، نیروگاه های اتمی، نساجی، خنک سازی آب و تولید کرومات بوده و لذا یکی از مشکلات زیست محیطی نگران کننده بشر می باشد (۱). اهمیت جلوگیری از ورود فلز کروم به محیط زیست از آن جهت است که این عنصر برای موجودات زنده حتی در غلظت های کم نیز سمی به شمار می آید و نیز خاصیت عدم تجزیه پذیری آن، منجر به تجمع آن در بدن موجودات زنده و افزایش غلظت آن در بالای زنجیره غذایی می گردد. به همین دلیل مقدار غلظت مجاز کروم توسط نهادهای بهداشتی و زیست محیطی دنیا تعیین و رصد می شود. برای کروم غلظت مجاز تعیین شده زیر ۵۰ میکروگرم بر لیتر است که توسط سازمان بهداشت جهانی یا سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا پیشنهاد شده است (۳، ۲). البته مقدار مجاز کروم جهت تخلیه به آب های سطحی، توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایران ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر تعیین شده است (۴). عنصر کروم با عدد اتمی ۲۴ از جمله عناصر چندظرفیتی و از دسته فلزات سنگین است که در هوا، خاک و آب یافت می شود. حالات اکسیداسیونی آن از +۲ تا +۶ متغیر است ولی عمدتاً در دو حالت اکسیداسیونی سه و شش ظرفیتی در طبیعت حضور دارد که پایداری این دو حالت به شدت به pH وابسته است. کروم



لذا در این مطالعه اثر پودر برگ خشک شده انجیر به عنوان یک جاذب زیستی ارزان قیمت به دو صورت معمولی و اصلاح شده با اسید نیتریک، بر حذف فلز کروم شش ظرفیتی از محلول آبی سنتتیک حاوی این فلز مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

### روش بررسی

به منظور مشخص شدن امکان استفاده از پودر برگ انجیر به عنوان جاذب کروم شش ظرفیتی از محلول آبی، مطالعه آزمایشگاهی شامل محلول سازی سنتتیک محلول کروم شش ظرفیتی و بررسی اثر پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه کروم در محلول آبی و زمان تماس، آزمایشها در دو مرحله مجزا با دو نوع جاذب طراحی گردیده و مقدار ثانویه غلظت کروم محلول با استفاده از روش جذب اتمی پس از هر آزمایش اندازه گیری شده است. بدین منظور در فاز اول از پودر برگ انجیر به صورت طبیعی، خشک شده و الک شده با الک استاندارد ASTM 40 استفاده شد و در فاز دوم علاوه بر عملیات فیزیکی آماده سازی، اصلاح با اسید روی آن انجام شد بدین ترتیب که پودر برگ انجیر معمولی تهیه شده که در مرحله قبل به آن اشاره شد به مقدار ۲۰ گرم داخل ۵۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۵ مولار ریخته شده و به مدت ۲ ساعت روی همزن با دور 200rpm در دمای محیط قرار گرفت. سپس محلول از روی همزن برداشته شده و به همان صورت به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. پس از طی زمان ۲۴ ساعت محلول فوق فیلتر شده و برگ انجیر خیسانده شده، کاملاً با آب مقطر شستشو شد تا از حذف کامل اسید از روی پودر

از آنجا که در برابر حجم وسیع آلودگی صنعتی، حجم زیادی از این گیاهان در طبیعت موجود نیستند، استفاده از آنها در مقیاس صنعتی مناسب و عملی نیست (۷). جاذبهای ارزان قیمت پتانسیل بالایی را برای جذب کروم از پسابها نشان داده اند و مطالعات مروری خوبی در زمینه حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذبهای ارزان قیمت صورت گرفته است (۸-۱۰). به عنوان نمونه Maingi و دیگران (۱۱) از ترکیب مساوی برگ چای و دانه کدو حلواپی برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی استفاده نموده و به حذف ۹۸ درصدی از محلول ۵۰ میلی گرم بر گرم در زمان ۶۰ دقیقه رسیده اند. همین طور Ankitha و دیگران (۱۲) با استفاده از پوست دانه گیاه آرکا موفق به حذف ۵۰ درصدی کروم شش ظرفیتی از محلول 50 ppm شده اند.

تحقیقات نشان داده است که با استفاده از جاذب های اصلاح شده ضایعات گیاهی و گیاهان و محصولات سلولزی اصلاح شده حذف کروم به مقدار قابل توجهی از محلول های آبی می تواند اتفاق بیفتد (۹،۱۳). بسیاری از محصولات جانبی کشاورزی می توانند جاذب ارزان قیمت خوبی هم برای کروم III و هم برای کروم VI باشند. ضایعات سلولزی شامل ضایعات چوبی (خاک اره، ضایعات تولید کاغذ) و ضایعات کشاورزی (تفاله نیشکر، سبوس گندم، پوشال گندم و...) اگرچه ظرفیت جذبشان با دیگر جاذب های طبیعی برابر است ولی دارای مزایای زیر هستند: کاربرد آسان، در دسترس بودن مقادیر زیاد، هزینه ناچیز و حتی صفر و ایجاد ارزش افزوده برای موادی که اگر استفاده نمی شدند فقط ضایعات به حساب می آمدند (۱۴).



(۱)

$$\%Adsorption = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه کروم در محلول و  $C_1$  غلظت کروم در محلول پس از فرآیند جذب می‌باشد.

جهت بدست آوردن پارامترهای بهینه فرآیند جذب، در مرحله اول اثر pH بررسی گردید. داخل ۷ عدد بشر ۱۰۰ میلی لیتری، ۲ گرم پودر جاذب را ریخته و سپس روی هر کدام ۵۰ میلی لیتر محلول استوک به غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه گردید و pH محلول به وسیله اسید نیتریک و آمونیاک در مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ برای هر نمونه تنظیم شد. سپس نمونه ها به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و پس از آن نمونه ها توسط کاغذ فیلتر جدا شده و توسط دستگاه جذب اتمی میزان کروم آن اندازه گیری شد. با محاسبه درصد جذب کروم برای هر pH، نمودار درصد جذب بر حسب pH رسم شد و علاوه بر بررسی روند تغییرات درصد جذب با pH، مقدار pH بهینه که در آن بیشترین جذب اتفاق افتاده بدست آمد و از این pH برای آزمایش های مراحل بعد استفاده گردید.

جهت بررسی میزان جذب در غلظت های کروم متفاوت، ۷ نمونه ۵۰ میلی لیتری با غلظت های از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تا ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری روی ۲ گرم پودر جاذب ریخته و سپس pH محلول ها به وسیله اسید نیتریک و آمونیاک روی pH بهینه محاسبه شده در مرحله قبل، تنظیم شد. نمونه ها به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و پس از آن نمونه ها با کاغذ فیلتر جدا شده و توسط دستگاه جذب اتمی، غلظت کروم آن اندازه گیری گردید. با رسم نمودار درصد

اطمینان حاصل گردد. پودر شسته شده سپس به مدت ۴ ساعت در آون با دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود و پس از آن پودر خشک شده به منظور جلوگیری از جذب رطوبت داخل دسیکاتور قرار گرفت.

جهت تهیه محلول استوک کروم شش ظرفیتی به غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر مقدار ۱/۶۹ گرم دی کرومات پتاسیم ( $K_2Cr_2O_7$ ) در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر (De-ionized distilled water) حل شده و این محلول با غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان محلول مادر تا پایان آزمایش ها استفاده شد و غلظت های رقیق تر مورد نیاز با رقیق سازی همین محلول تهیه گردید. تمامی مواد مورد استفاده از گرید آزمایشگاهی و با برند Merck آلمان بوده است. همچنین در انجام آزمایش های این تحقیق از دستگاه pH Meter مدل 691 Metrohm به منظور تنظیم pH محلول و همزن مغناطیسی مدل Retsch-RS 15 جهت تنظیم دور هم زدن مخلوط جاذب و محلول استفاده گردید. غلظت های ثانویه محلول کروم پس از فرآیند جذب توسط دستگاه جذب اتمی GBC-Exploraa Dual اندازه گیری شد (۱۵).

دستورالعمل آزمایش های جذب بر اساس استاندارد متد به این صورت انجام شد که با تعیین پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه محلول و زمان تماس آزمایش انجام شد (۱۵). پس از طی زمان مورد نظر آزمایش، محلول آبی بوسیله کاغذ فیلتر از پودر جاذب جدا گردید. محلول صاف شده سپس توسط دستگاه جذب اتمی، میزان کروم آن اندازه گیری شد. محاسبه درصد جذب کروم با فرمول زیر انجام شد:



(۲)

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_{ads}}$$

که در آن  $C_0$  غلظت کروم اولیه نمونه،  $C_e$  غلظت کروم ثانویه یا تعادلی محلول بر حسب میلی گرم بر گرم بوده  $C_{ads}$  غلظت جاذب در محلول (گرم بر لیتر) است.

یکی از مهم ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب، تعیین زمان تماس بهینه است. از این رو پیش بینی سرعت فرآیند جذب که به وسیله مدل های سینتیکی، سرعت واکنش کنترل می شود از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این تحقیق داده های آزمایشگاهی بدست آمده با مدل های شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب بر اساس معادلات ۳ و ۴ بررسی شدند (۱۶، ۱۷).

(۳)

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

(۴)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در معادلات بالا  $q_e$  ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم)،  $q_t$  ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) در زمان  $t$ ،  $k_1$  سرعت بیوجذب (بر دقیقه) بر اساس مدل شبه درجه اول و  $k_2$  نیز سرعت بیوجذب (گرم بر میلی گرم بر دقیقه) بر اساس مدل شبه درجه دوم می باشد.

جهت مطالعه سینتیک واکنش جذب، با ثابت نگه داشتن همه پارامترهای جذب به غیر از غلظت اولیه کروم و زمان، چند نمونه غلظت اولیه در زمانهای تماس متغیر (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) آزمایش شد و مقدار  $\log(q_e - q_t)$  برای آنها محاسبه شد که در آن  $q_e$  با معادله ۲ محاسبه گردید و  $q_t$  با معادله زیر:

جذب بر حسب تغییرات غلظت اولیه محلول کروم، روند تغییرات و غلظت اولیه بهینه بررسی گردید.

به منظور بررسی اثر دوز جاذب، داخل ۷ عدد بشر ۱۰۰ میلی لیتری، مقادیر از ۰/۵ گرم تا ۳/۵ گرم پودر جاذب معمولی تهیه شده را ریخته و سپس محلول کروم با غلظت بهینه محاسبه شده در مرحله قبل به حجم ۵۰ میلی لیتر را داخل هر ظرف ریخته و محلول ها به وسیله اسید نیتریک و آمونیاک روی pH بهینه محاسبه شده تنظیم شد. سپس نمونه ها به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و پس از فیلتراسیون محلول طبق مراحل قبل، درصد جذب کروم برای هر دوز جاذب محاسبه شد. جهت بررسی روند تغییرات و دوز اولیه بهینه پودر جاذب، نمودار درصد جذب بر حسب وزن جاذب رسم گردید.

در مرحله بعد با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترهای بهینه مراحل قبل، ۶ نمونه با زمان های جذب متفاوت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از طی زمان مورد نظر و مراحل فیلتراسیون و محاسبه دستگاه، نمودار درصد جذب بر حسب زمان تعادل هر نمونه رسم و بررسی شد. با تعیین زمان بهینه و دیگر پارامترهایی که در مراحل قبل بدست آمدند، می توان یک فرآیند جذب با بیشترین درصد جذب را طراحی نمود و آزمایش های تعیین مدل ایزوترم و سینتیک را در شرایط بهینه انجام داد.

برای بررسی مدل جذب صورت گرفته از بین ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ، با ثابت نگه داشتن کلیه پارامترهای بهینه محاسبه شده، غلظت های اولیه کروم مختلف تهیه شد و برای هر کدام از آن ها آزمایش جذب با شرایط یکسان انجام شد. غلظت تعادلی برای هر نمونه بدست آمده و به وسیله فرمول زیر ظرفیت جذب  $q_e$  بر حسب میلی گرم بر گرم محاسبه شد:



جذب بررسی شد (شکل ۱-د). در ابتدا با افزایش زمان، درصد جذب به سرعت، بالا می‌رود و پس از گذشت زمان حدود ۲ ساعت فرآیند به تعادل رسیده و پس از آن تغییر قابل ملاحظه‌ای در درصد جذب مشاهده نمی‌شود.

با انجام آزمایشات فوق و استفاده از هر مقدار بهینه در مرحله بعدی انجام آزمایش، مقادیر بهینه جهت واکنش جذب برای هر دو جاذب معمولی و اصلاح شده بدست آمده و مقادیر درصد جذب حداکثر و ظرفیت جذب حداکثر که در پارامترهای بهینه آزمایش حاصل شده است نیز محاسبه شده است (جدول ۱).

در این تحقیق داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده از جذب کروم VI توسط پودر برگ انجیر معمولی در  $\text{pH}=2$ ، دوز جذب ۴۰ گرم بر لیتر و زمان ۲ ساعت برای جاذب معمولی و برای پودر برگ انجیر اصلاح شده در  $\text{pH}=3$ ، دوز جذب ۴۰ گرم بر لیتر و زمان ۲ ساعت با مدل‌های خطی لانگمویر و فروندلیچ مقایسه شده است (جدول ۲).

داده های بدست آمده از آزمایش جذب و اندازه گیری رگرسیون خطی میزان مطابقت با مدل سینتیک مربوطه را نشان می‌دهد (جدول ۳) که برای جاذب معمولی سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند ( $R^2=0/976$ ) و برای جاذب اصلاح شده نیز می‌توان گفت که سینتیک جذب با مدل شبه درجه دوم مطابقت دارد ( $R^2=0/982$ ). همچنین مقدار رگرسیون و ضرایب  $k_1$  و  $k_2$  مربوط به هر جاذب محاسبه و مقایسه شده‌اند.

(۵)

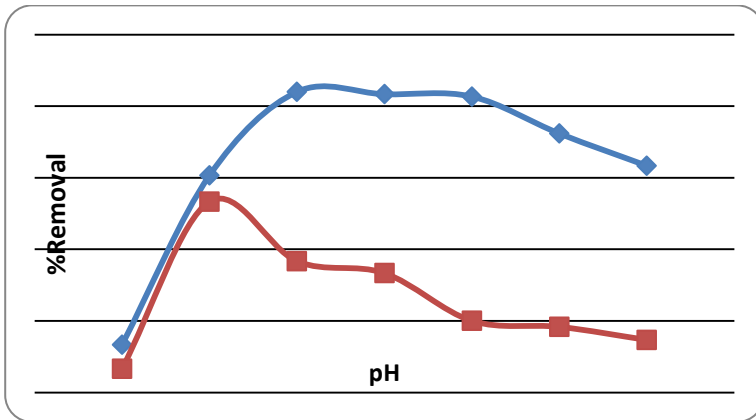
$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_{ads}}$$

که در آن  $C_0$  غلظت کروم اولیه نمونه،  $C_t$  غلظت کروم ثانویه محلول در زمان  $t$  بر حسب میلی‌گرم بر لیتر بوده  $C_{ads}$  غلظت جاذب در محلول (گرم بر لیتر) می‌باشد. با رسم نمودار  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب زمان‌های اتخاذ شده، داده‌ها با مدل شبه درجه اول سینتیک مقایسه و ثابت‌های مربوطه محاسبه شدند. جهت بررسی مدل درجه دوم سینتیک نمودار  $t/q_t$  بر حسب زمان  $t$  رسم و ثابت‌های مربوطه محاسبه گردید.

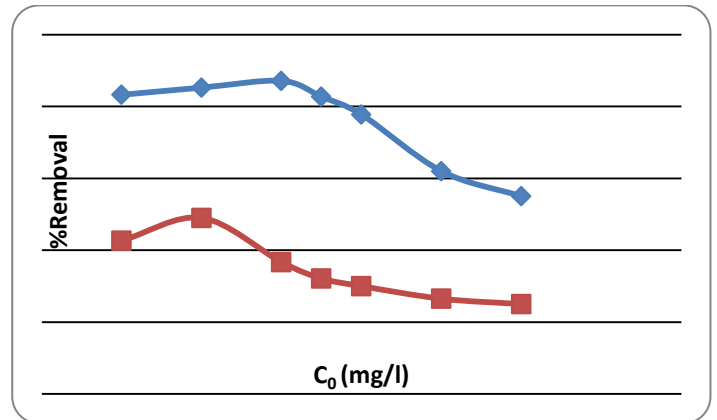
### یافته‌ها

برای جاذب معمولی ماکزیمم درصد جذب به میزان  $53/3\%$  در  $\text{pH}=2$  بدست آمده و برای جاذب اصلاح شده ماکزیمم درصد جذب  $83/3\%$  در  $\text{pH}=3$  حاصل شده است (شکل ۱-الف). هم‌چنین نمودار تغییرات درصد جذب با تغییر غلظت اولیه محلول کروم (شکل ۱-ب) حداکثر درصد جذب در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (برای جاذب معمولی) و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (برای جاذب اصلاح شده) اتفاق افتاده است.

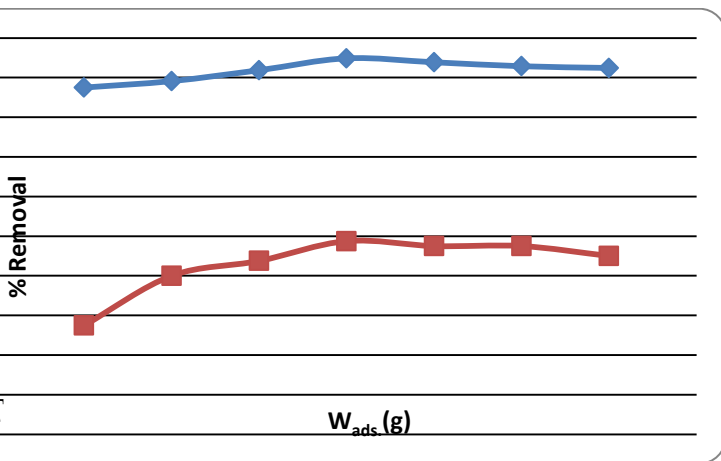
تأثیر مقدار جاذب مورد استفاده بر درصد جذب کروم VI (شکل ۱-ج) نشان می‌دهد که برای هر دو جاذب ماکزیمم درصد جذب در دوز ۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر (۴۰ گرم بر لیتر) بدست آمده است. با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترهای تأثیرگذار، رابطه بین زمان تماس جاذب و محلول با درصد



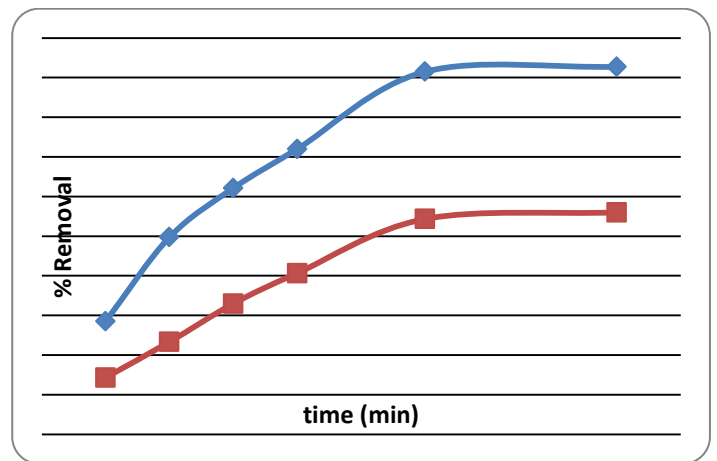
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

جاذب اصلاح شده  
جاذب معمولی

شکل ۱: تغییرات درصد جذب کروم بر حسب (الف) pH در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲ ساعت، (ب) غلظت اولیه محلول در pH=۲، غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲ ساعت برای جاذب معمولی و pH=۳، غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲ ساعت برای جاذب اصلاح شده، (ج) مقدار جاذب در pH=۲، غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۵۰ میلی لیتر و زمان تماس ۲ ساعت برای جاذب معمولی و pH=۳، غلظت اولیه ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۵۰ میلی لیتر و زمان تماس ۲ ساعت در مقادیر متفاوت جاذب (گرم) برای جاذب اصلاح شده، (د) زمان در pH=۲، غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر برای جاذب معمولی و pH=۳، غلظت اولیه ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۴۰ گرم بر لیتر برای جاذب اصلاح شده



جدول ۱: مقایسه پارامترهای بهینه جذب به وسیله پودر برگ انجیر معمولی و پودر برگ انجیر اصلاح شده

پارامترهای بهینه	pH	غلظت اولیه کروم VI (میلی گرم بر لیتر)	غلظت جذب (گرم بر لیتر)	زمان (ساعت)	درصد جذب	ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)
جذب معمولی	۲	۲۰۰	۴۰	۲	۵۴/۳۳٪	۲/۷۲
جذب اصلاح شده	۳	۳۰۰	۴۰	۲	۹۱/۵۰٪	۶/۸۶

جدول ۲: مقایسه ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای پودر برگ انجیر معمولی و اصلاح شده به عنوان جاذب کروم VI

جاذب	ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
	$q_m$	$b_L$	$R^2$	$n$	$k_F$	$R^2$
معمولی	۴/۵۲	۰/۰۰۹	۰/۹۴۲	-	-	۰/۸۴۴
اصلاح شده	۹/۱۷	۰/۰۴	۰/۹۷۵	-	-	۰/۶۷۰

جدول ۳: مقایسه مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای پودر برگ انجیر معمولی و اصلاح شده به عنوان جاذب کروم VI

جاذب	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم		
	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$
معمولی	۰/۰۲	۳/۸۸	۰/۹۲۵	$10^{-3} \times$	۵/۹۲	۰/۹۷۶
اصلاح شده	۰/۳۲	۱۲/۹۱	۰/۸۰۶	$10^{-4} \times$	۱۲/۰۵	۰/۹۸۲

### بحث و نتیجه گیری

همان‌گونه که Park و همکاران بیان کرده‌اند جذب بیشتر در pH های اسیدی نشان‌دهنده این است که در pH های پایین مقدار یون  $H^+$  روی سطح جاذب بالاست که باعث ایجاد جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب با بار مثبت و یون‌های منفی کرومات می‌شود (۱۸). نتایج مطالعه حاضر که هر دو pH بهینه در رنج اسیدی و زیر ۳ واقع شده‌اند با نتایج تحقیقات قبلی مطابقت دارد. قرار گرفتن نمودار جاذب اصلاح شده بالای نمودار جاذب معمولی (شکل ۱-الف) نیز به این نکته اشاره می‌کند که در هر pH، درصد جذب به وسیله جاذب اصلاح شده به طور قابل

برای جاذب معمولی ماکزیمم درصد جذب به میزان ۵۳/۳٪ در pH=۲ بدست آمده و برای جاذب اصلاح شده ماکزیمم درصد جذب ۸۳/۳٪ در pH=۳ حاصل شده است. روند هر دو نمودار که با رسیدن به نقطه ماکزیمم در pH=۲ و pH=۳، با افزایش pH حالت نزولی به خود گرفته است نیز مؤید این نکته است که با افزایش pH، درصد جذب کروم VI توسط جاذب پودر برگ انجیر کاهش می‌یابد و pH بهینه برای جاذب معمولی ۲ و برای جاذب اصلاح شده ۳ می‌باشد که هر دو در رنج اسیدی می‌باشند.



سطح جاذب و به دنبال آن افزایش جایگاه‌های فعالی است که توانایی جذب کروم را دارند. با رسیدن به مقدار جاذب ۲ گرم، درصد جذب برای هر دو نمودار ماکزیمم شده است و پس از آن افزایش مقدار جاذب، دیگر تأثیری بر درصد جذب نداشته است.

جهت بررسی تأثیر زمان تماس جاذب با محلول روی درصد جذب تمامی پارامترهای تأثیرگذار، ثابت نگه داشته شده و داده‌ها بررسی گردیدند (شکل ۱-د). در ابتدا با افزایش زمان، درصد جذب با یک نرخ زیادی به سرعت بالا می‌رود و پس از گذشت زمان حدود ۱۲۰ دقیقه فرآیند به تعادل رسیده و پس از آن تغییر قابل ملاحظه‌ای در درصد جذب مشاهده نمی‌شود. شیب زیاد نمودار در مراحل ابتدایی جذب به دلیل وجود گرادیان غلظتی بالا بین جاذب و یونهای کروم است که فرآیند جذب را سریع می‌کند ولی با افزایش زمان و پرشدن سایت‌های خالی روی جاذب درصد جذب یون‌های کروم کم شده و فرآیند کم‌کم به حالت تعادل نزدیک می‌شود که در این تحقیق برای هر دو جاذب در زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است. در مراحل بعد به دلیل کمبود سایت‌های خالی در دسترس و نفوذ کندتر یون‌های کروم در حجم جاذب، جذب کندتر شده و به حالت تعادل نزدیک می‌شود.

نتایج بررسی ایزوترمهای هر واکنش نشان داد که فرآیند جذب در هر دو حالت از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند (برای جاذب معمولی  $R^2=0/942$  و برای جاذب اصلاح‌شده  $R^2=0/975$ ). هم چنین مطالعات سینتیکی انجام گرفته تطابق مدل جذب را با مدل شبه درجه دوم سینتیکی نشان داد (برای جاذب معمولی  $R^2=0/976$  و برای جاذب اصلاح‌شده  $R^2=0/982$ ).

ملاحظه‌ای بیشتر از جذب به وسیله جاذب معمولی است که افزایش راندمان جاذب به دلیل روش اصلاح مناسب را نشان می‌دهد.

همان گونه که از نمودار تغییرات درصد جذب با تغییر غلظت اولیه محلول کروم (شکل ۱-ب) مشخص است با افزایش غلظت اولیه محلول از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (برای جاذب معمولی) و از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (برای جاذب اصلاح‌شده) درصد جذب نیز افزایش یافته است که این به دلیل نسبت پایین یون کروم VI به تعداد سایت‌های خالی روی جاذب بوده است. ولی با افزایش غلظت محلول، سایت‌های خالی روی جاذب کمتر شده و به تدریج به حالت اشباع درآمده و باعث کاهش درصد جذب می‌شوند. مقایسه نمودارهای آزمایشگاهی با مطالعات قبلی هم مؤید این نکته است که در حالت کلی با افزایش غلظت اولیه محلول، به دلیل افزایش یون فلز نسبت به یک تعداد ثابت سایت جاذب، درصد جذب فلز کاهش خواهد یافت. دو نکته دیگر هم قابل توجه می‌باشند: اول فاصله عمودی دو نمودار جاذب معمولی و جاذب اصلاح‌شده که بازدهی بهتر جاذب اصلاح‌شده را نشان می‌دهد؛ و دوم مقدار ماکزیمم نمودار که در حالت معمولی روی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و در حالت استفاده از جاذب اصلاح‌شده روی مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است. این مقایسه نیز عملکرد بهتر و ظرفیت بیشتر جاذب اصلاح‌شده را برای جذب کروم VI نشان می‌دهد.

با توجه به نمودار تأثیر مقدار جاذب مورد استفاده بر درصد جذب کروم VI (شکل ۱-ج)، در ابتدا افزایش مقدار جاذب باعث افزایش درصد جذب فلز شده است که به دلیل افزایش



نشان می‌دهد (۱۹). مطالعه Hanafiah و Wan Ngah (۹) نیز نشان می‌دهد که روش اصلاح جاذب با اسید برای حذف فلزات سنگین روشی مناسب و مؤثر بوده به این دلیل که با افزایش تعداد سایت‌های خالی روی جاذب خواص تبادل یونی و پیوند یونی برای جذب فلز سنگین مورد نظر را بهبود می‌بخشد.

### تضاد منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ گونه تضاد منافی وجود ندارد.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات و راهنمایی‌های آقای مهندس بیژن عباسی و همکاران ایشان در آزمایشگاه تشکر می‌گردد.

مقایسه جاذب معمولی و اصلاح شده از لحاظ درصد جذب (۵۴/۳۳٪ در برابر ۹۱/۵۰٪) و ظرفیت جذب (۲/۷۲ میلی‌گرم بر گرم در برابر ۶/۸۶ میلی‌گرم بر گرم) و نمودارهای بدست آمده در بررسی اثر هر پارامتر نشان داد که اگرچه پودر برگ انجیر به صورت معمولی نمی‌تواند جاذب خیلی خوبی برای کروم شش ظرفیتی باشد ولی پودر برگ انجیر بصورت اصلاح شده بازدهی و ظرفیت جذب خوبی نسبت به جاذب‌های دیگری که توسط محققین بررسی شده است از خود نشان داد و در مجموع جاذب مناسبی برای جذب کروم شش ظرفیتی از محلول آبی می‌باشد. مطالعات مشابه با استفاده از محصولات سلولزی نیز درصد جذبی بین ۵۰ تا ۱۰۰ درصد را از محلول‌های حاوی کروم شش ظرفیتی

### References

- 1-Saumya SP, Manohar DM, Noeline BF, Girija N, Geetha P, Koshy M. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013; 92: 199–20.
- 2-WHO. Guidelines for the Safe Use of Wastewaters, Excreta and Greywater. USA: World Health Organization. 2006;100.
- 3-US-EPA. Final 2014 Effluent Guidelines Program Plans, USA: United States Environmental Protection Agency. 2015.
- 4-Iran Environment Organization. Human Environment Standards, Sewages Standard. Tehran: Iran Environment Organization. 2010. [Persian]
- 5-Dubey SP, Gopal K. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 145: 465–70.
- 6-Bailey S, Olin T, Bricka M, Adrian D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Resource*. 1999; 33: 2469–79.
- 7-Gao H, Liu Y, Zeng G, et al. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw. *Hazardous Material*. 2008; 150: 446–52.
- 8-Imran A, Mohd A, Tabrez A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2012; 113: 170-83.



- 9-WanNgah WS, Hanafiah M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology*.2008; 99: 3935–48.
- 10-Babel S, Kurniawan T. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Hazardous Material*.2003; 28: 219–43.
- 11-Maingi FM, Mbuvi HM, Nganga MM. Remediation of water contaminated with Cr6 and Cd2 using aluminophosphates derived from ashes of tea leaves and pumpkin seed. *Chemistry and Material Research*.2016; 8: 94-102.
- 12-Ankitha R, Prakruthi S, Sneha S, Tharannum S. Areca nut as a potential bio-adsorbent for remediation of chromium. *International Journal of Science Engineering and Management*.2016; 1: 7-14.
- 13-Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Hazardous Material*.2008;157:220–9.
- 14-Krishnani KK, Ayyappan S. Heavy metals remediation of water using plants and lingo cellulosic agrowastes. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*.2006;188:59–84.
- 15-Bridgewater L. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22<sup>nd</sup> Ed., Washington: American Public Health Association.2012;10175.
- 16-Lagergren S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsak ademiens Handlingar*.1898;24:1-39.
- 17-Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999; 34:451–65.
- 18-Park D, Lim SL, Yun YS, Park JM. Development of a new Cr (VI)-biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresource Technology*.2008; 99: 8810–18.
- 19-Jobby R, Jha P, Kumar A, et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr (VI)]: A comprehensive review. *Chemosphere*.2018; 207: 255-66.