

## مقاله پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان

دوره ۱۵، مهر ۱۳۹۵، ۶۵۶-۶۴۵

# بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال گرانولی و پودری تولیدشده از دانه اسپند

اطهر انتظاری<sup>۱</sup>، رسول خسروی<sup>۲</sup>، فاطمه‌السادات ارغوان<sup>۳</sup>، علی‌اکبر تقی‌زاده<sup>۴</sup>، مریم خدادادی<sup>۵</sup>، هادی اسلامی<sup>۶</sup>

دریافت مقاله: ۹۴/۱۱/۲۸ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۳/۳/۲۵ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۶/۲۰ پذیرش مقاله: ۹۵/۶/۲۷

### چکیده

**زمینه و هدف:** با توجه به خصوصیات سمی و خطرناک کروم شش ظرفیتی (Cr (VI)، حذف آن به‌وسیله یک روش کارآمد و اقتصادی، امری ضروری است. استفاده از کربن فعال به‌عنوان جاذب، در حذف کروم شش ظرفیتی یک روش متداول و کارآمد است. هدف از این مطالعه تولید کربن فعال به شکل گرانولی و پودری از دانه اسپند و مقایسه کارایی آنها در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی بوده است.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه به‌صورت آزمایشگاهی در رآکتور ناپیوسته انجام شده است. برای تولید کربن فعال، از دانه اسپند استفاده گردیده و برای فعال‌سازی از امواج اولتراسونیک و برای تعیین سطح ویژه کربن فعال از آزمون Brunauer-Emmett-Teller (BET) استفاده شده است. در این تحقیق اثر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه کروم، زمان تماس و سرعت اختلاط مورد بررسی قرار گرفته است. برای اندازه‌گیری Cr (VI) از روش رنگ‌سنجی با استفاده از UV/VIS Spectrometer T80+ استفاده گردید.

**یافته‌ها:** آزمون BET نشان داد سطح ویژه کربن فعال پودری و گرانولی به ترتیب برابر با ۴۴۲ و ۳۱۰ مترمربع بر گرم بود که نشان‌دهنده مؤثر بودن فرایند فعال‌سازی است. آزمایش‌های جذب نشان داد که pH بهینه حذف Cr (VI) توسط هر دو جاذب برابر با ۲ بوده و راندمان حذف کروم توسط کربن فعال پودری به‌مراتب بیشتر از کربن فعال گرانولی است. نتایج سینتیک واکنش‌ها بیانگر تبعیت فرایند جذب هر دو جاذب از سینتیک درجه دوم کاذب است. **نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج حاصله مشخص شد که کربن فعال‌های تولیدی می‌توانند به‌عنوان جاذب‌هایی کارآمد و مقرون‌به‌صرفه برای جذب کروم مورد استفاده قرار گیرند.

**واژه‌های کلیدی:** کربن فعال، جذب سطحی، کروم شش ظرفیتی، دانه اسپند، اولتراسونیک

- ۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
- ۲- (نویسنده مسئول) مربی، عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

تلفن: ۰۵۶۳۲۳۸۱۱۲۲، دورنگار: ۰۵۶۳۲۳۸۱۱۳۲، پست الکترونیکی: [khosravi.r89@gmail.com](mailto:khosravi.r89@gmail.com)

- ۳- دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
- ۴- کارشناس مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
- ۵- مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
- ۶- دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی یزد، یزد، ایران

## مقدمه

فلزات سنگین به‌عنوان یکی از مواد سمی موجود در فاضلاب شناخته می‌شوند [۱]. کروم یکی از آلاینده‌های فلزی است که از طریق آب آشامیدنی وارد بدن می‌شود [۲]. کروم (VI) به دو فرم  $CrO_4^{2-}$  و  $Cr_2O_7^{2-}$ ، به صورت محلول در آب وجود دارد [۳] و از طریق صنایعی مانند پلاستیک‌سازی، رنگرزی، نگهداری چوب، آبکاری، چرم‌سازی، سیمان، معادن، کود [۲]، صنعت هوا و فضا و مواد عکاسی وارد محیط زیست شده و به موجودات زنده‌ای که اکوسیستم آنها وابسته به آب است و همچنین به مواد غذایی مورد استفاده آبریان منتقل می‌شود [۳].

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، حداکثر غلظت مجاز کروم برای آب آشامیدنی را  $0.1 \text{ ppm}$  (میلی‌گرم بر لیتر) و مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مقدار کل کروم مجاز را  $0.05 \text{ ppm}$  اعلام کرده است [۴-۵]. کروم (VI) سمی و سرطان‌زا بوده و تماس مداوم با این ماده سمی سبب سرطان گوارش، درماتیت پوست و اسهال خونی شدید [۵، ۳] و در نهایت سبب مرگ می‌شود [۲]. بنابراین حضور یون کروم (VI) در محیط مشکلات زیادی ایجاد می‌کند [۵] و در نتیجه، حذف کروم (VI) از پساب‌های صنعتی دفع‌شده، ضروری است [۱] و انگیزه تحقیقات برای رسیدگی به این مشکل را فراهم می‌کند [۵].

تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف کروم از محیط‌های آبی انجام شده است. از جمله این روش‌ها، می‌توان به ترسیب شیمیایی، فرایندهای غشایی، احیای فوتوکاتالیستی، جذب سطحی [۲] و تبخیر اشاره نمود

[۱]؛ که از بین آنها، فرایند جذب از بین سایر روش‌ها مناسب‌تر است [۲]. به‌طور کلی، جذب عبارت است از نگه‌داشتن یک ماده روی سطح جاذب یا نفوذ در داخل منافذ داخلی جاذب [۶]. از مزایای جذب سطحی می‌توان به انعطاف‌پذیری، طراحی و بهره‌برداری ساده [۲]، داشتن راندمان بالا [۱] و مقرون‌به‌صرفه بودن آن اشاره نمود [۷]. جذب بر روی کربن فعال از پرکاربردترین روش‌هایی است [۸] که برای تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. کربن فعال عبارت است از کربن تولیدشده با فعال‌سازی هر ماده کربنی از قبیل پوست نارگیل [۷]. کربن فعال دارای مزایایی از جمله منافذ گسترده، به هم‌پیوستگی ساختمان منافذ، سطح شیمیایی منحصر به فرد [۱]، سطح داخلی بزرگ [۷]، خواص فیزیکی و شیمیایی توسعه‌یافته [۲]، حضور جایگاه‌های مختلف واکنشی [۹]، تخلخل بالا، مقرون‌به‌صرفه بودن [۱۰]، ظرفیت بالا [۷] و عدم حساسیت به مواد سمی است [۸]. کربن فعال به علت داشتن سطح ویژه بسیار بالا، اجازه می‌دهد تا جذب فیزیکی گازها، بخارها و مواد محلول در محیط‌های آبی بر روی آن انجام شود و با ایجاد کمپلکس یا جذب الکتروستاتیک، یون‌های فلزی را از محیط آبی حذف نماید [۷].

امروزه فعالیت محققین بر تولید کربن فعال، به‌منظور استفاده به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها از فازهای مایع و گازی، متمرکز شده است و چون کربن فعال یک فرم غیرگرافیت از کربن است، آن را می‌توان از موادی همچون باقی‌مانده پوست سیب‌زمینی [۱۱]، پوست درخت خرما، دانه آلو، پوسته برنج، هسته زیتون [۱۲]، خاکاره و پوسته نارگیل [۷] تهیه نمود.

جمع‌آوری شد و دانه‌های آن با استفاده از الک جداسازی شد. پس‌از آن، دانه‌های تمیزشده به مدت ۳ روز در زیر آفتاب نگهداری شد تا کاملاً رطوبت آنها گرفته شود. برای تولید کربن فعال گرانولی، دانه‌های اسپند با مش ۱۰ جداسازی شد و برای تولید کربن فعال پودری، به اندازه نیاز از دانه‌های گرانولی برداشته شد و با استفاده از آسیاب Hardstone- HS-CG6701 ساخت کشور انگلستان به‌خوبی پودر گردید. پودرهای با مش ۶۰ جداسازی شده و برای استفاده‌های بعدی در ظروف پلی‌اتیلنی به دور از رطوبت ذخیره گردید.

برای تولید (PAC) و (GAC) از یک روش شیمیایی فیزیکی جدید، یعنی عمل فعال‌سازی در حضور امواج اولتراسوند، استفاده شد. در این تکنیک به‌جای استفاده از روش‌های فعال‌سازی کاملاً سنتی و پرهزینه و خطرناک، از روشی ساده‌تر و مقرون‌به‌صرفه‌تری استفاده شد. بدین‌طریق که پیش‌سازهای کربن فعال در ابتدا به اسید فسفریک ۵۰٪ حجمی کاملاً آغشته شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار داده شد [۱۵]. پس‌از آن، به داخل رآکتور استیل درب‌دار استوانه‌ای شکل انتقال داده شد تا اکسیژن به داخل آن نفوذ نکند. رآکتور استیل به داخل کوره‌ای قابل برنامه‌ریزی (مدل HL40P controller، ساخت کره جنوبی) منتقل شد و دمای کوره با سرعت ۵ درجه بر دقیقه به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند. پس از سرد شدن کوره، رآکتور برداشته شد و سپس کربن‌های حاصل به‌منظور فعال‌سازی در اسیدکلریدریک ۳ نرمال، در داخل یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری غوطه‌ور شده و به داخل اولتراسونیک (مدل Elmasonic E 30H، ساخت کشور

کربن فعال به دو صورت پودری (Powdered Activated Carbon) (PAC) و گرانولی (Granular Activated Carbon) (GAC) تهیه می‌شود [۶]. کربن فعال پودری دارای سطح بزرگتری نسبت به کربن فعال گرانولی است [۱۳] و توزیع ذرات بر روی PAC در محدوده نسبتاً بزرگی انجام می‌شود [۱۲]؛ اما کربن فعال گرانولی برای تصفیه آب‌ها استفاده می‌شود و می‌تواند جایگزین آنتراسیت در فیلترهای معمولی شود تا فرایند جذب و فیلتراسیون با هم انجام شوند [۱۴].

امروزه استفاده از محصولات جانبی کشاورزی و گیاهان، با توجه به فراوانی و قیمت ارزان، مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۵]. اسپند یک گیاه خودرو است که در اکثر مناطق ایران به‌ویژه در اطراف شهرستان بیرجند رشد می‌کند و به‌راحتی در دسترس هست [۱۶]. مطالعه Khosravi و همکاران نشان داد که دانه‌های اسپند می‌توانند به‌عنوان جاذب‌هایی مناسب برای حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند [۱۶]؛ اما تاکنون مطالعه‌ای برای تولید کربن فعال از دانه‌های اسپند صورت نگرفته است. در نتیجه هدف این تحقیق، تولید PAC و GAC از دانه‌های اسپند و بررسی کارایی آنها در حذف کروم (VI) بود است.

## مواد و روش‌ها

این تحقیق آزمایشگاهی بوده و در سال ۱۳۹۴ در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بیرجند انجام شده است. جهت آماده‌سازی پیش‌ساز کربن‌های فعال، در فصل خشک شدن اسپند، دانه‌های اسپند از مناطق اطراف شهرستان بیرجند

آلمان) با فرکانس ۳۷ کیلوهرتز انتقال داده شد و به مدت یک ساعت تحت امواج اولتراسوند قرار گرفت. تمام مراحل فوق بهینه‌سازی شد و بهترین حالت جهت تولید و فعال‌سازی کربن انتخاب گردید. سپس کربن فعال حاصله با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر، شستشو داده شد تا pH آن به حدود ۶ برسد. بعد، کربن‌های فعال به مدت ۲ ساعت در آون (Etuve Performance، ساخت فرانسه) با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. کربن‌های فعال حاصله، برای استفاده‌های بعدی، در ظروف پلی‌اتیلنی و به دور از رطوبت ذخیره گردید. برای بررسی اثر روش تولید و نقش فعال‌سازی فرایند مورد بررسی، سطح ویژه دانه گرانولی اسپند، پودر دانه اسپند و کربن‌های فعال پودری و گرانولی حاصل، اندازه‌گیری گردید.

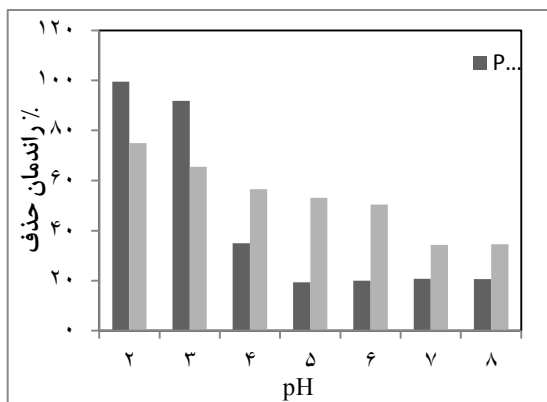
آزمایش جذب به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر بر روی شیکر انجام شد. برای تهیه غلظت‌های مختلف کروم از محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده گردید. جهت ساخت محلول استوک از دی‌کرومات پتاسیم استفاده گردید. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا مقدار ۵۰ cc نمونه با غلظت مشخص توسط استوانه مدرج برداشته و به داخل ارلن ریخته شد، در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک نرمال، pH محلول توسط pH متر (مدل 765 Caliamatic، ساخت آلمان) تنظیم شد. سپس دوز مشخصی در دامنه مورد بررسی از جاذب توسط ترازو (مدل HR-200، ساخت ژاپن) وزن شد و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و بی‌درنگ بر روی شیکر (مدل N-B101MI، ساخت کره جنوبی) گذاشته شد و سرعت

هم‌زدن تنظیم شد. پس از زمان تماس موردنظر، نمونه از روی شیکر برداشته و از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون ساخت آلمان عبور داده شد. نمونه صاف‌شده جهت سنجش مقدار کروم شش ظرفیتی باقی‌مانده، مورد استفاده قرار گرفت. مهمترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش شامل pH اولیه محلول با دامنه ۲-۸ (۸ و ۷-۶-۵-۴-۳-۲)، دوز جاذب ۱-۱۰ گرم بر لیتر (گرم بر لیتر ۱۰ و ۹-۸-۷-۶-۵-۴-۳-۲-۱) زمان واکنش ۵-۸۰ دقیقه (دقیقه ۸۰ و ۶۰-۴۰-۳۰-۲۰-۱۵-۱۰-۵)، غلظت اولیه کروم میلی‌گرم بر لیتر ۱۰۰-۲۵ (میلی‌گرم بر لیتر ۱۰۰ و ۷۵-۵۰-۲۵-۱۰) و سرعت هم‌زدن ۰-۳۰۰ دور بر دقیقه (دور بر دقیقه ۳۰۰ و ۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰-۵۰-۰) بوده است. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد [۱۶]. برای محاسبه راندمان حذف کروم از رابطه ۱ استفاده شد.

$$100 * \frac{C_0 - C_f}{C_0} = \text{راندمان حذف} \% \text{ رابطه ۱}$$

که در آن  $C_0$  و  $C_f$  به ترتیب نشان‌دهنده غلظت اولیه و نهایی کروم شش ظرفیتی برحسب میلی‌گرم بر لیتر هستند. در این آزمایش برای سنجش مقدار کروم شش ظرفیتی از روش رنگ‌سنجی با استفاده از اسپکتروفوتومتر T80+ UV/VIS Spectrometer در طول موج ۵۴۰ نانومتر بر اساس روش‌های ارائه‌شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب [۱۷] استفاده شد. تمام مواد مورد استفاده در این آزمایش محصول شرکت مرک بوده و تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم‌افزار 2010 Excel انجام شده است. برای تعیین سطح ویژه جاذب‌ها از آزمایش BET استفاده شد. آزمون BET با استفاده از

به طوری که راندمان حذف توسط کربن فعال پودری در  $\text{pH}=2$  برابر با  $99/42\%$  و برای کربن فعال گرانولی در همین  $\text{pH}$  برابر با  $74/96\%$  است. در  $\text{pH}=8$ ، راندمان حذف برای کربن فعال پودری به  $20/58\%$  و برای کربن فعال گرانولی به  $34/50\%$  کاهش یافت. همچنین نتایج نشان می‌دهد در  $\text{pH}=2$ ، ظرفیت جذب کربن فعال پودری،  $6/91$  میلی‌گرم بر گرم از کربن فعال گرانولی بیشتر است.



نمودار ۱. اثر  $\text{pH}$  اولیه محلول (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش ظرفیتی میلی‌گرم بر لیتر ۵۰، سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه، دوز ۳ گرم بر لیتر)

اثر دوز جاذب: با توجه به نمودار ۲ مشخص می‌شود که با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف برای هر دو جاذب افزایش یافته است؛ به طوری که راندمان حذف کربن فعال پودری در دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر برابر با  $74/79\%$  و کربن فعال گرانولی  $28/81\%$  است و با افزایش مقدار جاذب به ۱۰ گرم بر لیتر، راندمان حذف کربن فعال پودری و گرانولی به ترتیب به  $99/94\%$  و  $98/12\%$  افزایش یافته است. با مشاهده نتایج مشخص می‌شود که با افزایش دوز جاذب از ۲ و ۸ گرم بر لیتر به بعد برای کربن فعال پودری و گرانولی، افزایش چشمگیری در راندمان حذف مشاهده نشده است.

جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی جاذب می‌تواند سطح ویژه، حجم حفرات و اندازه حفرات را تعیین کند. این آزمایش توسط دانشگاه صنعتی شریف انجام شده است.

مطالعات سینتیک به بررسی انتقال ذرات ماده جذب‌شونده در واحد زمان پرداخته و سرعت واکنش را تعیین می‌نمایند. در این مطالعه، معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار می‌گیرند. رابطه خطی این دو مدل به ترتیب به صورت معادله ۲ و ۳ است:

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - kt$$

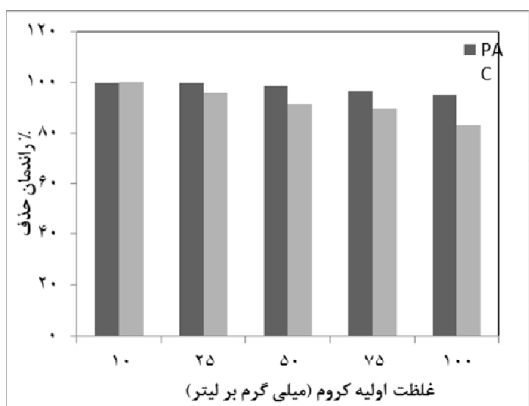
$$\text{رابطه ۲} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

که در اینجا  $q_e$ : مقدار ماده جذب‌شده به ازای واحد وزن جسم (میلی‌گرم بر گرم)،  $q_t$ : ظرفیت جذب در زمان  $t$  (میلی‌گرم بر گرم)،  $K_1$ : ضریب سرعت بر حسب دقیقه به توان منفی یک،  $K_2$ : ثابت واکنش شبه درجه ۲ (میلی‌گرم بر گرم ضرب در دقیقه) است [۱۸].

## نتایج

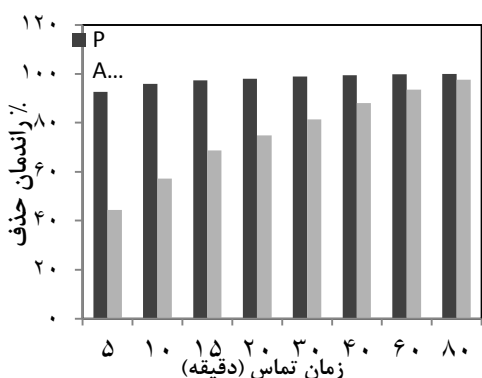
تعیین سطح ویژه: با توجه به آزمایش BET که برای تعیین سطح ویژه جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفت، مشخص شد که سطح ویژه کربن فعال پودری برابر با  $442$  و سطح ویژه کربن فعال گرانولی برابر با  $310$  مترمربع بر گرم بوده است. همچنین سطح ویژه دانه گرانولی اسپند  $1/5$  و سطح ویژه پودر دانه اسپند برابر با  $7/8$  مترمربع بر گرم تعیین شد.

اثر  $\text{pH}$  اولیه محلول: با توجه به نمودار ۱، بهترین  $\text{pH}$  برای هر دو جاذب کربن فعال پودری و گرانولی  $\text{pH}=2$  است و با افزایش  $\text{pH}$ ، راندمان حذف کاهش می‌یابد؛

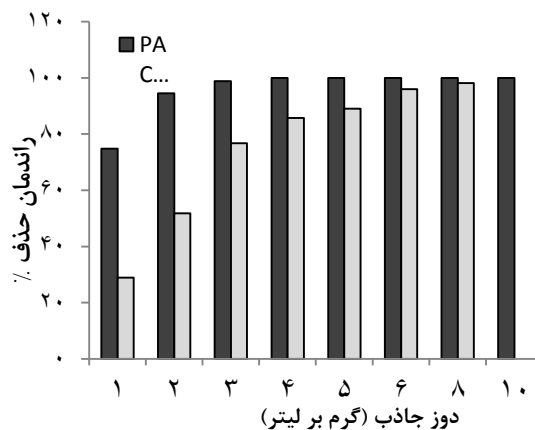


نمودار ۳- اثر غلظت اولیه کروم (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه،  $pH=2$  سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز کربن فعال پودری ۳ گرم بر لیتر، دوز کربن فعال گرانولی ۵ گرم بر لیتر)

اثر زمان تماس: نمودار ۴ بررسی اثر زمان تماس بر روی راندمان حذف کروم (VI) توسط کربن فعال پودری و گرانولی را نشان می‌دهد. در زمان تماس ۵ دقیقه، راندمان حذف برای کربن فعال پودری و گرانولی به ترتیب  $92/56\%$  و  $28/82\%$  بود که با افزایش زمان به ۸۰ دقیقه، راندمان حذف کروم (VI) برای هر دو جاذب به ترتیب به  $99/45\%$  و  $97/61\%$  رسید.



نمودار ۴- اثر زمان تماس (شرایط آزمایش:  $pH=2$  غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، دوز کربن فعال پودری ۳ گرم بر لیتر، دوز کربن فعال گرانولی ۵ گرم بر لیتر)

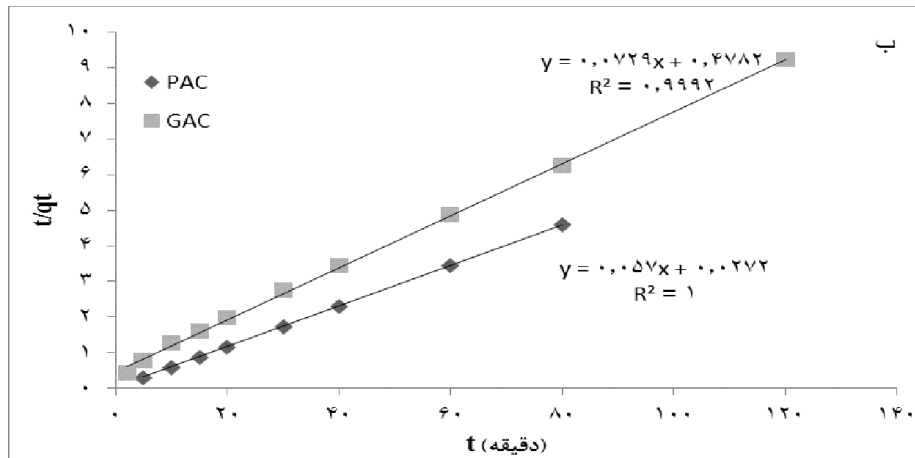
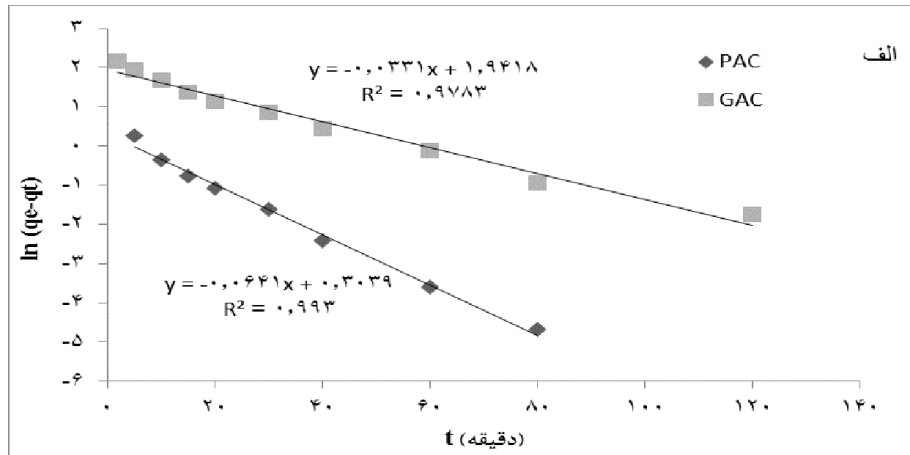


نمودار ۲- اثر دوز جاذب (شرایط آزمایش: زمان ۳۰ دقیقه، غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه،  $pH=2$ )

اثر غلظت اولیه کروم: راندمان حذف کروم (VI) توسط کربن فعال پودری و گرانولی در غلظت اولیه کروم در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف کاهش یافته است؛ به طوری که در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف برای کربن فعال پودری برابر با  $99/75\%$  و برای کربن فعال گرانولی به دست آمد. با افزایش غلظت کروم به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف برای کربن فعال پودری به  $94/99\%$  و برای کربن فعال گرانولی به  $83/14\%$  کاهش یافت.

کاذب به ترتیب برای کربن فعال پودری ۰/۹۹ و ۰/۱ و برای کربن فعال گرانولی ۰/۹۷ و ۰/۹۹ است.

بر اساس نتایج حاصل از آزمایش سینتیک جذب که در نمودار ۵ الف و ب نشان داده شده است، ضرایب همبستگی در سینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم



نمودار ۵-الف) سینتیک درجه اول کاذب، ب) سینتیک درجه دوم کاذب

مترمربع بر گرم و سطح ویژه دانه پودر شده اسپند را از ۷/۸ مربع بر گرم به ۴۴۲ مترمربع بر گرم رسانده است. امواج اولتراسونیک با ایجاد فرایند کایتاسیون در سطح کربن‌ها سبب افزایش خلل و فرج و در نهایت، سبب افزایش جایگاه‌های مناسب برای جذب آلاینده‌ها گردیده است.

## بحث

آزمایش تعیین سطح ویژه (BET) نشان داد که فرایند کربنه کردن و فعال‌سازی کربن‌های حاصل با فرایند اولتراسونیک، سبب افزایش چشمگیری در سطح ویژه دانه پودر شده و گرانولی اسپند شده است؛ به طوری که، سطح ویژه دانه گرانولی اسپند را از ۱/۵ مترمربع بر گرم به ۳۱۰

نسبت به کربن فعال گرانولی باشد. در تحقیقی که توسط Khosravi و همکاران انجام شد، مشخص گردید که جاذب پودری راندمان به مراتب بالاتری نسبت به جاذب گرانولی داشته است، که با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد [۱۶] ارتباط بین راندمان حذف و مقدار جاذب، برای پیش‌بینی رفتار واقعی سیستم و حداکثر ظرفیت جذب جاذب، مورد نیاز است [۹]. با کوچک‌تر شدن اندازه کربن فعال، احتمال برخورد بین جاذب و ماده جذب‌شونده بیشتر می‌شود [۱۶]؛ در نتیجه، همین امر سبب می‌شود که راندمان کربن فعال پودری بیشتر از کربن فعال گرانولی باشد.

با توجه به نمودار ۲، افزایش راندمان حذف با افزایش دوز جاذب، این‌گونه توجیه می‌شود که در دوزهای بالاتر، امکان گیر افتادن یون‌های کروم در داخل جاذب بیشتر است و در واقع سطح در دسترس برای جذب یون‌های فلزی بیشتر است [۱]. نتایج تحقیق Dehghani و همکاران، نشان داد که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف هم افزایش می‌یابد که علت آن را می‌توان به تعداد زیاد جایگاه‌های جذب خالی و سطح تماس زیاد جاذب نسبت داد که سبب افزایش جذب یون‌های فلزی می‌شود [۳]. همچنین Horitha و همکاران در مطالعه مقایسه‌ای کربن فعال گرانولی و نانوکربن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد [۲۳]. جهت حذف کروم توسط کربن فعال پودری، افزایش دوز جاذب تأثیر چشمگیری بر ظرفیت جذب نداشته است. Albadarin و همکاران در مطالعه حذف کروم با جاذب دولومیت نشان دادند که یون کروم تنها مقدار مشخصی از مکان‌های فعال را می‌تواند اشغال کند و بالا بردن مقدار زیاد جاذب، بر جذب بیشتر یون‌های کروم بر روی جاذب

pH یکی از مهمترین پارامترهای کنترل جذب یون‌های فلزی است [۱]. کروم (VI) در محیط‌های آبی به فرم‌های  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ،  $\text{HCrO}_4^-$ ،  $\text{CrO}_4^{2-}$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  وجود دارد [۱۹] و از طرفی حالت‌های اکسیداسیون این فرم‌ها به pH محیط بستگی دارد [۲۰]. در  $\text{pH}=2$ ، کروم موجود در محلول بیشتر به شکل‌های  $\text{HCrO}_4^-$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  است [۱]. همچنین در این pH مقدار  $\text{H}^+$  در سطح کربن فعال زیاد می‌شود. در نتیجه، به واسطه اختلاف بارهای به وجود آمده در بین حالات کروم و سطح جاذب‌ها، نیروی جاذبه الکتروستاتیک ایجاد می‌شود و این مسئله سبب بهبود فرایند جذب می‌شود. در pHهای بالاتر، به علت رقابت بین  $\text{OH}^-$  و  $\text{CrO}_4^{2-}$  بر روی سطح جاذب، مقدار جذب کاهش می‌یابد [۲۰]. نتایج تحقیق Gupta و همکاران نشان داده است که جذب سطحی کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط کودهای صنعتی حاصل از مواد زائد، در  $\text{pH}=2$  بیشترین مقدار را داشته است و با افزایش pH، مقدار جذب کاهش یافته است [۲۱]. همچنین Pehlivan و همکاران در مطالعه خود نشان دادند که با افزایش pH، مقدار جذب کاهش می‌یابد و دلیل آن را کاهش نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین جاذب و یون‌ها بیان نموده‌اند، همچنین علت افزایش جذب با کاهش pH را نیروی جاذبه الکتروستاتیک بالا تفسیر کردند [۲۲]. نتایج حاصل از مطالعات فوق با مطالعه حاضر همخوانی دارند. دلیل این تطابق می‌تواند به فرم‌های غالب کروم تحت تأثیر pH محیط و همچنین بارهای موجود در سطح جاذب مرتبط باشد. با توجه به نمودار ۱ در  $\text{pH}=2$  و شرایط یکسان، راندمان حذف توسط کربن فعال پودری بیشتر از کربن فعال گرانولی است که می‌تواند به دلیل کوچک‌تر بودن دانه‌های کربن فعال پودری و سطح تماس بیشتر آن

درحالی‌که این افزایش برای کربن فعال پودری بیشتر است. همچنین تحقیق Karthikeyan و همکاران در جذب کروم توسط کربن فعال خاکاره [۲۰] و Sarin و همکاران در استفاده از پوست درخت اکالیپتوس جهت حذف کروم [۲۶]. افزایش جذب با افزایش زمان تماس را تأیید می‌کنند.

نتایج سینتیک واکنش‌ها، بیانگر تبعیت فرایند جذب کروم از سینتیک جذب درجه دوم است که نشان‌دهنده جذب شیمیایی بین جاذب و جذب‌شونده است [۲۷]. Gupta و همکاران در مطالعه جذب کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط کودهای صنعتی حاصل از مواد زائد، به این نتیجه رسیدند که مدل جذب شبه مرتبه دوم برای توصیف سینتیک جذب یون‌های کروم در دوغابی از کربن مناسب‌تر است [۲۱].

### نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، نتایج نشان داد که ظرفیت جذب کربن فعال پودری بالاتر از کربن فعال گرانولی است. همچنین، آزمایش BET بیانگر سطح ویژه بالاتر کربن فعال پودری بود. با توجه به سطح ویژه بالای کربن فعال‌های حاصل، مشخص می‌شود که روش فعال‌سازی با استفاده از امواج اولتراسونیک برای تولید کربن فعال مؤثر است و به‌طورکلی، کربن فعال‌های تولیدی به‌عنوان جاذب‌هایی مناسب جهت حذف کروم شش‌ظرفیتی، قابل استفاده هستند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی بیرجند با کد ۹۶۳ است. نویسندگان از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، به دلیل حمایت مالی از این تحقیق، قدردانی می‌نمایند.

تأثیر زیادی ندارد [۲۴]. نتایج این تحقیقات با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد.

اثر غلظت اولیه کروم یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی در حذف کروم توسط کربن فعال پودری و گرانولی است. از نمودار ۳ می‌توان نتیجه گرفت که وابستگی زیادی بین راندمان حذف و غلظت اولیه کروم وجود دارد؛ به‌طوری‌که با افزایش غلظت اولیه، مکان‌های در دسترس جاذب کمتر شده و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد، زیرا در غلظت‌های پایین، دسترسی به سطوح در دسترس جاذب، بیشتر است [۲۰]. نتایج مطالعات Li و همکاران نشان داد که راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه کروم کاهش یافته است و علت آن را دافعه الکترونیکی بیان کرده‌اند [۱]. همچنین Dehghani و همکاران در مطالعه حذف کروم توسط نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره، بیان کرده‌اند که با افزایش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی در محلول، راندمان حذف کاهش می‌یابد. افزایش غلظت اولیه کروم سبب می‌شود که مکان‌های جذبی با مطلوبیت کمتر، برای جذب غلظت‌های بیشتر کروم موجود در محلول درگیر شوند. بنابراین، جاذب در غلظت‌های کروم اولیه پایین دارای خصوصیتی جذبی عالی‌تری خواهد بود [۳].

با توجه به نمودار ۴ در ابتدای تماس، راندمان حذف قابل‌توجه بوده است، زیرا در ابتدای تماس، سطح بیشتری از جاذب در دسترس است [۲۵] و تعداد مکان‌های جذبی نیز زیاد است [۷] و بعد از آن انتقال به مکان‌های جذب به‌صورت تدریجی است [۳]. تا ظرفیت جذب برای هر دو جاذب یک روند تعادلی را طی کند [۷]. از نمودار ۴ می‌توان نتیجه گرفت که راندمان حذف برای کربن فعال پودری و گرانولی، با گذشت زمان افزایش می‌یابد؛

## References

- [1] Li Y, Zhu S, Liu Q, Chen Z, Gu J, Zhu C, et al. N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr(VI) removal. *Water Res* 2013; 47(12): 4188-97.
- [2] Zhou J, Wang Y, Wang J, Qiao W, Long D, Ling L. Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. *J Colloid Interface Sci* 2016; 462: 200-7.
- [3] Dehghani M H, Taher M M, Bajpai A K, Heibati B, Tyagi I, Asif M, et al. Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2015; 279: 344-52.
- [4] Zhang Y-J, Ou J-L, Duan Z-K, Xing Z-J, Wang Y. Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2015; 481: 108-16.
- [5] Yue Z, Bender S E, Wang J, Economy J. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *J Hazard Mater* 2009; 166(1): 74-8.
- [6] Katsigiannis A, Noutsopoulos C, Mantziaras J, Gioldasi M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon, *Chem Eng J* 2015; 280: 49-57.
- [7] Goher M E, Hassan A M, Abdel-Moniem I A, Fahmy A H, Abdo M H, El-Sayed S M. Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. *The Egyptian J Aqua Res* 2015; 41(2): 155-64.
- [8] Liu H, Liang S, Gao J, Ngo H H, Guo W, Guo Z, et al. Enhancement of Cr(VI) removal by modifying activated carbon developed from *Zizania caduciflora* with tartaric acid during phosphoric acid activation. *Chem Eng J* 2014; 246: 168-74.
- [9] Ahmadi K, Ghaedi M, Ansari A. Comparison of nickel doped Zinc Sulfide and/or palladium nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Congo Red dye. *Spectrochim Acta A* 2014; 136: 1441-9.
- [10] Zhang D, Luo Q, Gao B, Chiang S D, Woodward D, Huang Q. Sorption of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and perfluoroheptanoic acid on granular activated carbon. *Chemosphere* 2015; 144: 2336-42.
- [11] Nazari G, Abolghasemi H, Esmaili M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016; 58: 357-65.
- [12] Hameed B H, Din A T, Ahmad A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2007; 141(3): 819-25.
- [13]. Gong Z, Li S, Ma J, Zhang X. Self-flocculated powdered activated carbon with different oxidation

- methods and their influence on adsorption behavior. *J Hazard Mater* 2016; 304: 222-32.
- [14] Snyder S A, Adham S, Redding A M, Cannon F S, Decarolis J, Oppenheimer J, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 2007; 202(1-3): 156-81.
- [15] Liu Q-S, Zheng T, Wang P, Guo L. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Ind Crops Prod* 2010; 31(2): 233-8.
- [16] Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Barikbin B, Taghizadeh A A. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Appl Surf Sci* 2014; 292: 670-7.
- [17] Apha A, Wef. standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. 2005.
- [18] Azari A, Gholami M, Mokhtari M, Kakavandi B, Ahmadi E, Sattari Tabrizi MA. Cr<sup>6+</sup> removal by activated carbon magnetized with nona zero valent iron from aqueous solutions: kinetic, isotherm and thermodynamic study. *J Heal Develo* 2014; 3(1): 14-27. [Farsi]
- [19] Levankumar L, Muthukumaran V, Gobinath M B. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by Ocimum americanum L. seed pods. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 709-13.
- [20] Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda L R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *J Hazard Mater* 2005; 124(1-3): 192-9.
- [21] Gupta V K, Rastogi A, Nayak A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material *J Colloid Interface Sci* 2010; 342(1): 135-41.
- [22] Pehlivan E, Altun T. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *J Hazard Mater* 2008; 155(1-2): 378-84.
- [23] Roja Haritha G, Melanie L S, David R. Comparative study of carbon nanotubes and granular activatedcarbon: Physicochemical properties and adsorption capacities. *J Hazard Mater* 2016; 302: 362-74.
- [24] Albadarin A B, Mangwandi C, Al-Muhtaseb A a H, Walker G M, Allen S J, Ahmad M N M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chem Eng J* 2012; 179: 193-202.
- [25] Ghaedi M. Comparison of cadmium hydroxide nanowires and silver nanoparticles loaded on activated carbon as new adsorbents for efficient removal of Sunset yellow: Kinetics and equilibrium study. *Spectrochim Acta A* 2012; 94: 346-51.
- [26] Sarin V, Pant K K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresour Technol* 2006; 97(1): 15-20.
- [27] Yuan P, Fan M, Yang D, He H, Liu D, Yuan A, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2009; 166(2-3): 821-9.

## Investigation of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution Using Granular and Powdered Activated Carbon Produced from Peganum Harmala Seed

A. Entezari<sup>1</sup>, R. Khosravi<sup>2</sup>, F.S.Arghavan<sup>3</sup>, A. A. Taghizadeh<sup>4</sup>, M. Khodadadi<sup>5</sup>, H. Eslami<sup>6</sup>

Received:17/02/2016

Sent for Revision:14/06/2016

Received Revised Manuscript:10/09/2016

Accepted:17/09/2016

**Background and Objectives:** Because of toxic and hazardous properties of hexavalent chromium (Cr(VI)), its removal by an economical and efficient method is necessary. The use of activated carbon, as an adsorbent, is a common and effective method for hexavalent chromium removal. Thus the aim of this study was to produce granular and powdered activated carbon from Peganum Harmala and compare their chromium removal efficiency from synthetic wastewater.

**Materials and Methods:** This experimental study was carried out in a batch reactor in the laboratory. Peganum Harmala was used as an activated carbon production precursor and ultrasonic waves were used for carbon activation, and Brunauer–Emmett–Teller (BET) test was used for determination of specific surface area of activated carbon. In this study the effect of pH, adsorbent dosage, initial chromium concentration, contact time, and mixing speed were investigated. The colorimetric method using UV/VIS Spectrometer T80+ at a wavelength of 540 nm was used for chromium determination. Data analysis was performed by Excel software.

**Results:** The BET test showed that the Granular and powdered activated carbon specific surface area were equal to 442 and 310 m<sup>2</sup>/g, respectively that indicates the activation process efficacy. The adsorption experiments showed that the optimum pH for Cr(VI) was equal to 2 for both adsorbents and powdered activated carbon had more removal efficiency than its granular form. The kinetic results of the reactions indicated that both adsorbents followed pseudo-second order kinetic in the adsorption process.

**Conclusion:** Comparing specific surface area and chromium adsorption capacity shows that powdered activated carbon is a more efficient and economical adsorbent than the granular form.

**Key words:** Activated carbon, Adsorption, Chromium (VI), Peganum Harmala seed, Ultrasonic

**Funding:** This study was funded by Birjand University of Medical Sciences.

**Conflict of interest:** None declared.

**The ethical approval:** The ethic committee of Birjand University of Medical Sciences approved the study.

**How to cite this article:** Entezari A, Khosravi R, Arghavan F. A, Taghizadeh A.A, Khodadadi M, Eslami H. Investigation of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution Using Granular and Powdered Activated Carbon Produced from Peganum Harmala Seed. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2016; 15(7): 645-56. [Farsi]

1- BSc Student of Environmental Health, Member of Student Research Committee, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

2- Instructor, Social Determinant of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

(Corresponding author) (Tel: 05632381224, Fax: 05632381132, E-mail: khosravi.r89@gmail.com)

3- BSc Student of Environmental Health, Member of Student Research Committee, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

4- BSc in Environmental Health, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

5- Instructor of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

6- PhD Student of Environmental Health, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran