

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.277136.1100



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.120.3.3



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Removal of Chromium (VI) from Synthetic Wastewater by Using Cellulose Adsorbent

F. Akhlaghian^{1*}, S. Moradi²

1- Associate Professor of Chemical Engineering, University of Kurdistan

2- B. Sc. in Chemical Engineering, University of Kurdistan

Email: fr.akhlaghian@uok.ac.ir

Abstract

Natural processes and industrial activities can cause chromium to enter water resources. Chromium in water enters food chain and causes diseases like cancer, skin dermatitis, and other health problems. In this work, cellulose adsorbent, Kraft paper, was used to remove chromium (VI) from water. The ash of the cellulose adsorbent was 2%, and its specific surface area was 3.6 m²/g according to the BJH isotherm adsorption branch. Cellulose adsorbent was also characterized by FTIR, SEM, and EDX methods. The effects of pH were investigated in Cr(VI) adsorption and showed that with the increase in pH of the solution, Cr (VI) removal was decreased. The adsorption isotherm was corresponded to the Langmuir model. The kinetic data was in agreement with the pseudo first order model. The thermodynamic studies showed that Cr (VI) adsorption on the cellulose adsorbent was endothermic and spontaneous. The cellulose adsorbent, Kraft paper, in powder and sheet forms can remove Cr (VI) from water solutions. In the operating conditions of pH 2, powdery adsorbent dose 3 g in 50 mL of chromium solution with the concentration of 10 mg/L in 25 °C after 2 h, 99.16% chromium (VI) removal yield was obtained.

Received: 20 March 2021

Accepted: 1 September 2021

Page Number: 35-46

Keywords:

Chromium (VI) Removal,
Wastewater Treatment,
Cellulose Adsorbent,
Kraft Paper,
Powdery Adsorbent,
Sheet Adsorbent

Please Cite this Article Using:

Akhlaghian, F., Moradi, S., "Removal of Chromium (VI) from Synthetic Wastewater by Using Cellulose Adsorbent", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 120, pp. 35-46, In Persian, (2022).



حذف کروم (VI) از پساب‌های مصنوعی با استفاده از جاذب سلولزی

فرانک اخلاقیان^{۱*}، شکیلا مرادی^۲

۱- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان

۲- کارشناس مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان

پیام نگار: fr.akhlaghian@uok.ac.ir

چکیده

فرایندهای طبیعی و فعالیتهای صنعتی می‌توانند باعث ورود کروم به منابع آب شوند. کروم در آب ممکن است وارد زنجیره غذایی شود و بروز بیماری‌هایی چون سرطان، درماتیت پوستی و تهدید سلامتی انسان را در پی داشته باشد. در مقاله حاضر از جاذب سلولزی- مقوای کرافت برای جداکردن کروم (VI) از آب استفاده شد. مقدار خاکستر جاذب سلولزی ۲٪، و مساحت سطح ویژه براساس شاخه جذب ایزوترم BJH برابر $3/6 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین شدند. هم‌چنین جاذب سلولزی با روش‌های FTIR، SEM، و EDX تعیین مشخصات شد. اثرات pH برروی جذب سطحی کروم (VI) بررسی و مشخص شد که با افزایش pH محلول، جداسازی کروم (VI) کاهش می‌یابد. ایزوترم جذب سطحی با مدل لانگمویر تطبیق داشت. داده‌های سینتیکی در توافق با مدل مرتبه شبه اول بود. مطالعات ترمودینامیکی نشان دادند که جذب سطحی کروم (VI) برروی جاذب سلولزی، مقوای کرافت، گرماگیر و خود به خودی بود. جاذب سلولزی- مقوای کرافت به صورت پودری و ورقه‌ای قابلیت حذف کروم (VI) را از محلول‌های آبی داشت. در شرایط عملیاتی pH ۲، مقدار جاذب پودری ۳ g در ۵۰ mL محلول کروم (VI) با غلظت ۱۰ mg/L در دمای ۲۵ °C و بعد از ۲ h بازده حذف کروم (VI) معادل با ۹۹/۱۶٪ به دست آمد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۱۰

شماره صفحات: ۳۵ تا ۴۶

کلیدواژه‌ها:

جداسازی کروم (VI)،

تصفیه پساب،

جاذب سلولزی،

مقوای کرافت،

جاذب پودری،

جاذب ورقه‌ای

* سندیج، دانشگاه کردستان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

اخلاقیان، ف.، مرادی، ش.، "حذف کروم (VI) از پساب‌های مصنوعی با استفاده از جاذب سلولزی"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۰، صص. ۳۵-۴۶. (۱۴۰۱).

فعالیت‌های صنعتی انسان باعث افزایش غلظت فلزهای سنگین در محیط زیست می‌شود. فلزهای سنگین می‌توانند بر فرایندهای اکولوژیکی، تغذیه‌ای و محیط زیستی تأثیر منفی بگذارند. کروم (VI) یکی از فلزهای سنگین است که به‌طور گسترده در صنایع استفاده می‌شود. این صنایع شامل منسوجات، کارخانه سیمان، نگهداری چوب، تولید شیشه، فرایندهای رنگرزی، تهیه فولاد و آلیاژها، دباغی چرم، آبکاری و استخراج کروم هستند. این صنایع کروم را در حالت‌های اکسایش مختلف که شامل کروم (III) و کروم (VI) است، آزاد می‌کنند. کروم (III) یک فلز ضروری است در حالی که کروم (VI) تأثیرهای منفی بر سلامتی انسان یعنی سرطان، درماتیت پوستی، برونشیت، اسهال و سایر موارد بهداشتی دارد [۱].

فرایندهای طبیعی و فعالیت‌های انسانی، هردو به وجود کروم در سیستم‌های آبی کمک می‌کنند. هوازدگی سنگ‌ها، فرسایش خاک و آشوبی به‌وسیله باران از فرایندهای طبیعی‌اند که باعث ورود کروم به رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و اقیانوس‌ها می‌شوند. کروم موجود در سیستم‌های آبی می‌تواند به‌راحتی وارد زنجیره غذایی شود و در عملکرد متابولیک بدن اختلال ایجاد کند [۲].

به دلیل مسمومیت انسانی، سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقدار مجاز کروم در آب را $50 \mu\text{g/L}$ توصیه می‌کند. سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA) آب حاوی کروم را با حداکثر سطح آلودگی کل کروم $100 \mu\text{g/L}$ ، به‌عنوان ماده سرطان‌زای انسان (گروه A) طبقه‌بندی کرده‌است. دستورالعمل‌های کیفیت آب آشامیدنی کانادا و استرالیا حد اکثر غلظت مجاز کروم در آب را $50 \mu\text{g/L}$ تعیین کرده‌است [۳].

برای حذف کروم از پساب‌ها از روش‌های گوناگونی مانند کاهش، استخراج حلال، تصفیه زیستی، تخریب فتوکاتالیستی و جذب سطحی استفاده می‌کنند. عواملی مانند pH، مواد شیمیایی استفاده‌شده، غلظت فلزهای سنگین، انرژی، هزینه کاربری بر انتخاب فرایند تأثیر می‌گذارند [۱].

فرایند جذب سطحی، چسبندگی مولکول‌ها، یون‌ها و یا اتم‌های سیال به سطح یک جامد است. بعضی از آلاینده‌ها مثل مواد آلی مقاوم و غیر قابل تجزیه زیستی را می‌توان به کمک فرایند جذب

سطحی از آب جدا ساخت [۴]. روش جذب سطحی با توجه به بازدهی بالا و راحتی اجرا از پرکاربردترین روش‌ها برای حذف فلزهای سنگین است. آلومینای فعال، کربن فعال و اکسید آهن از جمله جامداتی هستند که به‌عنوان جاذب کاربرد فراوانی دارند [۵]. در جذب سطحی فلزهای سنگین از آب می‌توان از پسماندهای کشاورزی و نیز ریزاندام‌هایی مثل باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها استفاده کرد. زیرا فرایند جذب سطحی با جاذب‌های زیستی، ارزان، سازگار با محیط زیست و دارای بازده بالاست و به‌عنوان گزینه‌ای مطرح برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب در حال توسعه است [۷-۵]. سلولزها، بسپارهای طبیعی هستند که به‌وسیله گیاهان و درختان تولید می‌شوند. این مواد قابل تجزیه زیستی و دوست‌دار محیط زیست هستند. محصولات کشاورزی و ضایعات آن‌ها حاوی مقادیر زیادی سلولز است و محققان بسیاری از آن‌ها به‌عنوان جاذب استفاده کرده‌اند [۸-۱۳]. بعضی از این جاذب‌ها علاوه بر سلولز حاوی همی‌سلولز، لیگنین، پکتین و غیره نیز هستند. بعضی از این جاذب‌های سلولزی به‌صورت اصلاح‌شده استفاده شده‌اند [۱۰-۸]. اسماعیلی و همکاران (۲۰۱۲)، با استفاده از جلبک خشک‌شده قهوه‌ای سارکاسوم به‌عنوان جاذب کروم (VI) از آب به بازده $83/55\%$ رسیدند [۱۱]. پورخباز و همکاران (۲۰۱۴)، برای حذف کروم (VI) از آب‌های آلوده از جاذب ارزان قیمت برگ زرشک استفاده کردند [۱۲]. فوزی^۱ و همکاران (۲۰۱۵)، از برگ درختان خرما برای جداسازی کروم (VI) استفاده کردند [۱۳]. گوگوی^۲ و همکاران (۲۰۱۸)، برگ‌های تاجی شکل آناناس را با گروه‌های OH بر روی سطح اصلاح کردند و آن را برای جذب سطحی کروم (VI) از آب به کار بردند [۱۴]. رن^۳ و همکاران (۲۰۱۸)، از هاگ افشانک سیاه برای جداسازی کروم (VI) استفاده و سازوکار فرایند جداسازی را نیز بررسی کردند [۱۵]. تی شال^۴ و همکاران (۲۰۲۰) از ضایعات پوست ماهی برای جداسازی کروم (III) از آب استفاده کردند و حد اکثر بازدهی که به دست آوردند معادل $99/75\%$ بود [۱۶]. همه این محققان از جاذب پودری استفاده کرده‌اند که مشکل جداسازی از آب را بعد از عملیات جذب سطحی دارد.

در این پژوهش، جاذب استفاده‌شده، جاذب سلولزی-مقوای کرافت

1. Fawzy
2. Gogoi
3. Ren
4. Teshale

مقدار خاکستر جاذب سلولزی با حرارت دادن تا دمای °C ۸۰۰ در کوره به دست آمد. درصد خاکستر از حاصل تقسیم گرم ماده باقی‌مانده بعد از حرارت دادن بر گرم جاذب اولیه، ضرب در صد حساب می‌شود [۱۹]. اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل‌سنجی جاذب سلولزی با استفاده از دستگاه Belsorp mini II ساخت شرکت Microtrac BEL انجام شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی تشکیل‌دهنده جاذب سلولزی از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه فرورسرخ (FTIR) مدل Vector 22 ساخت شرکت Bruker استفاده شد. برای بررسی ریخت و تجزیه سطح جاذب از میکروسکوپ الکترون روبشی TESCAN MIRA3 مجهز به آشکارساز EDX استفاده شد.

برای تعیین pH نقطه زتا، pH نهایی محلول بعد از فرایند جذب سطحی تعادلی در مقابل pH اولیه تعیین شد. در نقطه زتا، pH نهایی با pH اولیه محلول برابر است [۲۰]. پارامترهای انرژی آزاد گیبس، انتالپی و انتروپی در ترمودینامیک فرایند جذب سطحی، بررسی و با کمک معادلات (۱) تا (۳) مقادیر آن‌ها حساب می‌شود [۲۳-۲۱]:

$$\text{Log } K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (1)$$

R ثابت عمومی جهانی گازها معادل با ۸/۳۱۴ J/mol.K، T دما (K)، ΔH° انتالپی (J/mol)، ΔS° انتروپی (J/mol.K) هستند. K ضریب توزیع است و از رابطه (۲) قابل محاسبه است [۲۱، ۱۷-۱۸]:

$$K = m \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

که در آن m جرم جاذب (g/L)، C_e غلظت محلول بعد از رسیدن به تعادل (mg/L)، و q_e ظرفیت تعادلی جذب (mg/g) هستند. انرژی آزاد گیبس، ΔG° (J/mol) از رابطه (۳) حساب می‌شود:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (3)$$

۳. نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی جاذب سلولزی

مقدار خاکستر جاذب سلولزی-مقوای کرافت در °C ۸۰۰، ۲٪

(شرکت کولان سل) بود، که به دو شکل پودری و ورقه‌ای برای حذف کروم (VI) استفاده شد. جاذب ورقه‌ای نیاز به سانتریفیوژ برای جداسازی از آب ندارد. روش‌های شناسایی تعیین خاکستر و مساحت سطح ویژه، SEM، EDAX، و FTIR روی این جاذب سلولزی به کار برده شد. اثرات شرایط عملیاتی، شامل مقدار جاذب، pH، غلظت کروم (VI) در پساب، دما و زمان بررسی شدند. تحلیل‌هایی برای تعیین نوع ایزوترم جذب و بررسی‌های سینتیکی و ترمودینامیکی نیز انجام شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه محلول‌های کروم (VI)

پودر دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) با خلوص ۹۸٪ که از شرکت مرک^۱ خریداری شده بود برای تهیه محلول ذخیره اصلی با غلظت ۱۰۰۰ mg/L استفاده شد. محلول‌های کروم (VI) با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵، و ۵۰ mg/L با رقیق کردن از محلول ذخیره اصلی تهیه شدند.

۲-۲- جذب سطحی کروم با جاذب سلولزی

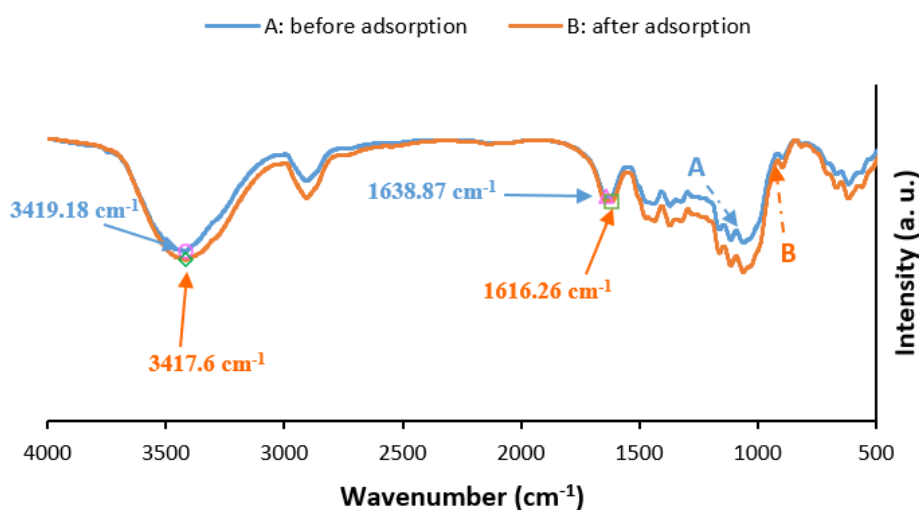
جاذب سلولزی-مقوای کرافت برای استفاده در حالت پودری به کمک آسیاب پودر و به وسیله الک دانه‌بندی شد. اندازه ذرات جاذب پودری به کار رفته ۲۵۰-۲۹۷ μm بود. نخست مقداری جاذب به ۵۰ mg/L محلول آبی کروم (VI) با غلظت مشخص که از رقیق کردن محلول ذخیره اصلی به دست آمده بود اضافه شد. مخلوط در دمای ثابت با کمک هم‌زن مغناطیسی با سرعت ثابت به مدت زمان ۲ h به هم زده شد. ذرات پودر جاذب سلولزی با کمک دستگاه سانتریفیوژ از محلول جدا شدند. دی‌فنیل کاربازید با کروم (VI) در محیط اسیدی واکنش می‌دهد و تولید رنگ قرمز-بنفش می‌کند. شدت رنگ تولیدشده در محدوده وسیعی از غلظت از قانون بییر-لامبرت پیروی می‌کند [۱۷]. بنابراین در این کار نیز برای اندازه‌گیری غلظت کروم (VI) از روش دی‌فنیل کاربازید و اندازه‌گیری شدت جذب نور با کمک دستگاه طیف‌نورسنج (مدل T80+ از شرکت PG) در طول موج ۵۴۰ nm استفاده شد [۱۸-۱۷]. هر کدام از آزمایش‌های جذب سطحی سه بار تکرار و میانگین آن‌ها گزارش شد.

1. Merck Company

مربوط به گروه‌های هیدروکسیل O-H و کربنیل C=O نشان می‌دهد که این گروه‌ها نقش برجسته‌ای در جداسازی یون‌های کروم (VI) دارند. جابه‌جایی این پیک‌ها بعد از جذب سطحی کروم (VI) مشاهده می‌شود. تغییر عدد موجی 3419.18 cm^{-1} گروه هیدروکسیل و عدد موجی 1638.87 cm^{-1} گروه C=O در جاذب سلولزی به 3417.6 cm^{-1} و 1616.26 cm^{-1} در جاذب سلولزی بعد از جذب سطحی کروم (VI) مشاهده می‌شود. مقدار گروه‌های O-H در ساختار جاذب بعد از جذب سطحی کروم (VI) کاهش می‌یابد که موجب کاهش شدت نوار جذبی و جابه‌جایی پیک نوار جذبی شده است [۲۶-۲۷، ۱۵].

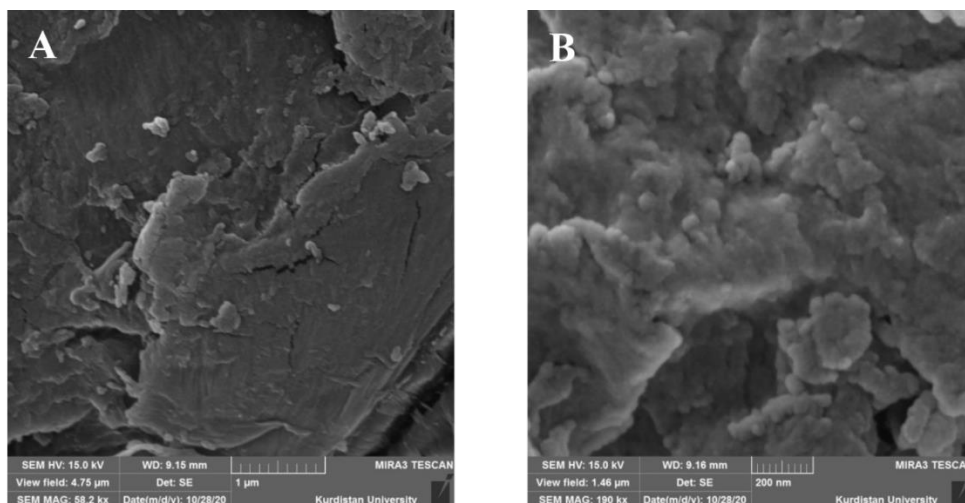
شکل (۲)، تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی SEM از جاذب سلولزی پودری-مقوای کرافت را نشان می‌دهد. در شکل (۲-a) با بزرگ‌نمایی 58200 برابر، خراش‌های روی سطح جاذب را نشان می‌دهد که ناشی از خرد و آسیاب شدن جاذب است. شکل (۲-b) با بزرگ‌نمایی 190000 برابر، نشان می‌دهد که جاذب سلولزی پودری، متخلخل است.

تعیین شد. بر اساس شاخه جذب ایزوترم B_{JH}؛ مساحت سطح ویژه $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ، تخلخل جاذب $0.072 \text{ cm}^3/\text{g}$ و قطر متوسط حفره‌ها 39.01 nm تعیین شد که نشان می‌دهد جاذب میان حفره است. در شکل (۱)، الگوی طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ FTIR جاذب سلولزی استفاده شده (مقوای کرافت) قبل از جذب سطحی کروم (VI) نشان داده شده است. مقایسه FTIR این نمونه، با FTIR نمونه‌های موجود در مقالات ساختار سلولزی جاذب را تأیید می‌کند [۲۶-۲۴]. پیک نوار جذبی در 3419.18 cm^{-1} به ارتعاشات کششی O-H نسبت داده می‌شود. پیک در 2906.39 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-H آلکان و پیک ظاهر شده در 1638.87 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C=O گروه کربنیل نسبت داده می‌شود. پیک در 1326.04 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-N و پیک‌های موجود در 1161.55 cm^{-1} و 1115.51 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-O الکلی مربوط هستند. پیک مشاهده شده در 617.6 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کربن و هالوژن است [۲۷، ۱۵]. الگوی طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ جاذب سلولزی بعد از جذب سطحی کروم (VI) نیز در شکل (۱) نشان داده شده است. جابه‌جایی در مقادیر پیک‌های



شکل ۱. طیف تبدیل فوریه فرو سرخ جاذب سلولزی (مقوای کرافت).

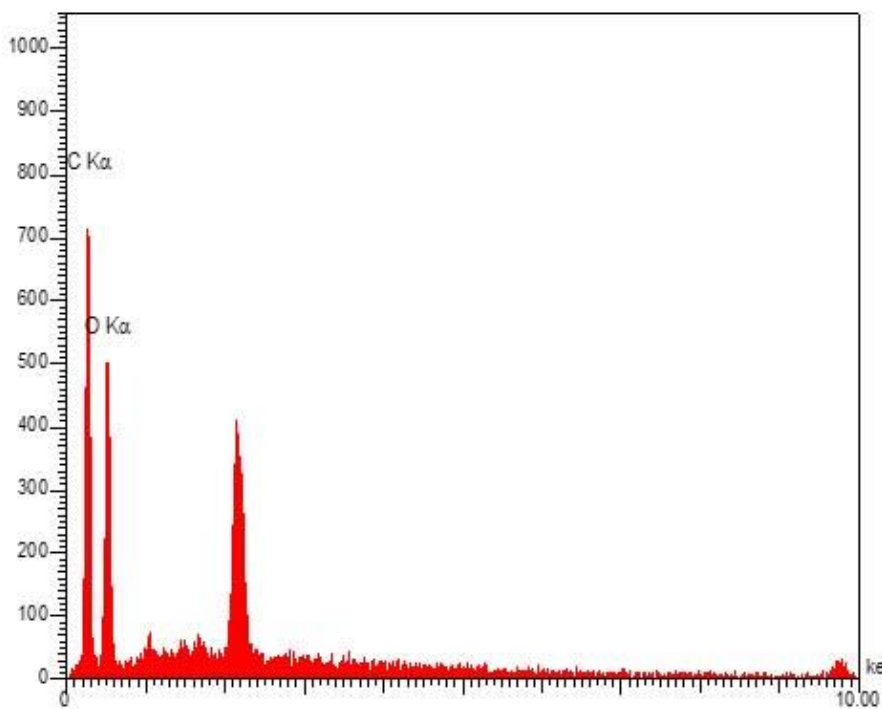
Figure 1. Fourier transform infrared spectra of the cellulose adsorbent (Kraft paper).



شکل ۲. تصاویر SEM از جاذب سلولزی پودری؛ (a) بزرگ‌نمایی ۵۸۲۰۰ برابر، (b) بزرگ‌نمایی ۱۹۰۰۰۰ برابر.
 Figure 2. SEM images of the powdery cellulose adsorbent; (a) magnification of 58200, (b) magnification of 190000.

سلولز حاوی مقدار کلر برای جلوگیری از رشد ریزاندام‌هاست که دلیل وجود پیک کلر علاوه بر اکسیژن و کربن در EDX نمونه است.

شکل (۳)، طیف پراش انرژی پرتو ایکس EDX جاذب سلولزی را نشان می‌دهد، پیک‌های اکسیژن، کربن و کلر قابل شناسایی بودند. جاذب- مقوای کرافت استفاده شده، در کولرهای آبی بود و این



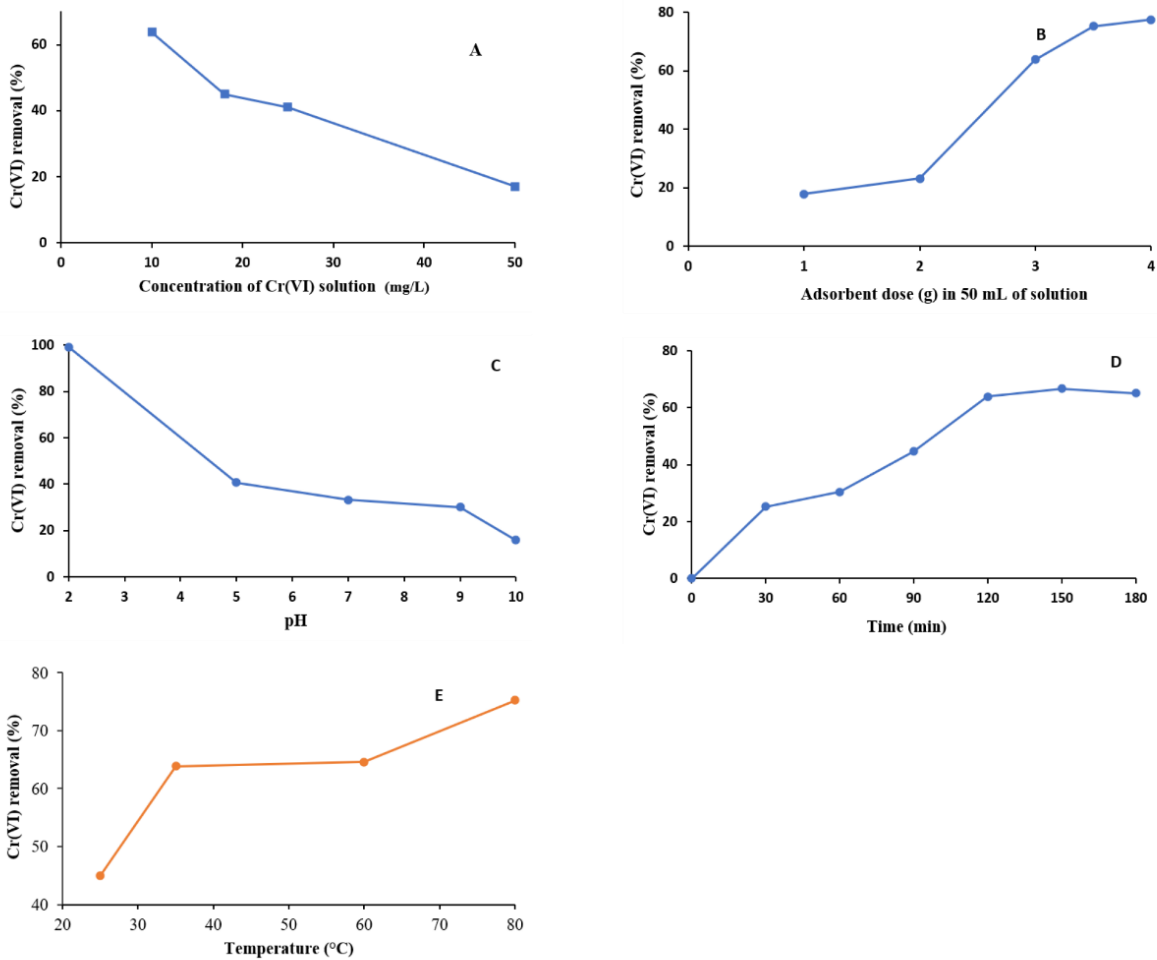
شکل ۳. طیف پراش انرژی پرتو ایکس جاذب سلولزی.
 Figure 3. Energy dispersive X-ray spectroscopy of the cellulose adsorbent.

۲-۳ اثر شرایط عملیاتی بر جذب سطحی

در این قسمت اثرات شرایط عملیاتی جذب سطحی شامل غلظت اولیه کروم (VI)، مقدار جاذب، pH، زمان و دما بررسی شدند. محدوده تغییرات غلظت کروم (VI) بر اساس مقالات تعیین شد [۱۸، ۱۵، ۱۳]، اما محدوده تغییرات سایر شرایط عملیاتی شامل مقدار جاذب، pH، زمان و دما با آزمایش تعیین شدند. شکل (۴-ا) اثر غلظت کروم (VI) را بر جذب سطحی نشان می‌دهد که در محدوده ۱۰ تا ۵۰ mg/L انجام شد. این آزمایش‌ها با مقدار ۳ g جاذب در ۵۰ mL محلول، در pH برابر ۵، دمای ۳۵ °C و در ۲ ساعت انجام شدند. نتایج کاهش مقدار جذب سطحی را در اثر افزایش غلظت کروم (VI) نشان می‌دهند که علت آن افزایش نسبت مقدار کروم (VI) به جایگاه‌های فعال برای جذب سطحی است [۲۸]. شکل (۲-ب) اثر مقدار جاذب را در محدوده ۱ تا ۴ g از جاذب سلولزی در ۵۰ mL محلول با غلظت ۱۰ mg/L کروم (VI)، pH برابر ۵، دمای ۳۵ °C و زمان ۲ h نشان می‌دهد. شکل (۴-ب) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، مقدار جداسازی کروم (VI) نیز افزایش یافته است که دلیل آن افزایش تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس برای جذب سطحی با افزایش جاذب است [۲۹]. مقادیر کروم (VI) جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، q mg/g، به ازای ۱، ۲، ۳، ۴/۵، ۳ و ۴ g جاذب به ترتیب برابر با ۰/۴۱۱، ۰/۱۹۲، ۰/۰۶۰، ۰/۰۳۵ و ۰/۰۲۸ mg/g بودند. با افزایش مقدار جاذب، q کاهش یافته است. در مقادیر کم جاذب بازده حذف پایین، ولی مقدار q بالاست؛ در حالی که در مقادیر بالای جاذب بازده حذف بالا، ولی مقادیر q پایین است. بنابراین مقدار جاذب بهینه برای ادامه آزمایش‌ها ۳ پیشنهاد شد تا عملیات جذب سطحی دارای بازده حذف مناسب و مقدار q پایین نباشد. اثر تغییرات pH در دامنه تغییرات ۲ تا ۱۰ بر جذب سطحی کروم (VI) با جاذب سلولزی (مقوای کرافت) در شکل (۴-ج) نشان داده شده است. برای تغییر و تنظیم pH محلول‌های کروم (VI) از محلول‌های رقیق آمونیاک و اسید نیتریک استفاده شد. در همه آزمایش‌های بررسی اثر pH، غلظت محلول کروم (VI) برابر با ۱۰ mg/L، مقدار جاذب ۳ g در ۵۰ mL محلول، دمای ۲۵ °C و زمان ۲ h بود. با افزایش pH از ۲ تا ۱۰، مقدار حذف کروم (VI) با افزایش pH کاهش یافته است. بیشترین مقدار جذب سطحی مربوط به pH برابر ۲ و برابر با ۹۹/۱۶٪ بود. در pH های پایین به علت غلظت بالای H^+ ، جاذب

پروتون‌دار می‌شود و نیروهای جاذبه بین جاذب بار مثبت و گونه‌های $Cr_3O_{10}^{2-}$ ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، CrO_4^{2-} و $Cr_4O_{13}^{2-}$ باعث افزایش جذب سطحی کروم (VI) می‌شود. pH نقطه زتا برابر ۱۰/۲۴ بود. در pH های بالا بار مثبت جاذب کاهش یافته، هم‌چنین رقابت بین یون‌های هیدروکسیل با بار منفی و گونه‌های کرومات با بار منفی، مقدار جذب سطحی کروم (VI) کاهش می‌یابد [۳۰]. شکل (۴-د)، اثر تغییر زمان واکنش (در محدوده ۰ الی ۱۸۰ دقیقه) بر میزان حذف کروم (VI) را نشان می‌دهد. در آزمایش‌های بررسی اثر زمان، غلظت محلول کروم (VI) برابر با ۱۰ mg/L، pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۳ g در ۵۰ mL محلول، دمای ۳۵ °C و زمان ۲ h بود. با افزایش زمان جذب سطحی کروم (VI) افزایش یافته و در زمان‌های بیشتر از ۱۲۰ min تقریباً ثابت می‌شود که در این زمان می‌توان گفت که فرایند به حالت تعادل رسیده است. در حالت تعادل سرعت جذب با سرعت واجذب برابر می‌شود و تغییر محسوس در بازده حذف کروم (VI) انجام نمی‌گیرد. اثر تغییر دما در محدوده ۲۹۸ K تا ۳۵۳ K (معادل با ۲۵ تا ۸۰ °C) در شکل (۴-ه) نشان داده شده است. آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۱۰ mg/L کروم (VI) در محلول، مقدار جاذب ۳ g در ۵۰ mL، pH برابر با ۵، و زمان ۲ h انجام شدند. شکل (۴-ه) نشان می‌دهد که با افزایش دما جذب سطحی کروم (VI) افزایش می‌یابد.

۳-۳ بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی
برای بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی از مدل‌های لانگمویر و فرنلچ استفاده شد. جدول (۲) نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی را با مدل‌های خطی لانگمویر و فرنلچ نشان می‌دهد. مقدار ضریب تشخیص R^2 ، برای مدل لانگمویر برابر با ۰/۹۹۹۹ و برای مدل فرنلچ معادل با ۰/۹۷۵۶ بود. مقدار بیشتر و نزدیک به ۱ ضریب تشخیص مدل لانگمویر نشان می‌دهد که جذب سطحی از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. مدل ایزوترم لانگمویر نشان دهنده جذب تک لایه‌ای و یکسان ماده جذب‌شونده با انرژی برابر بر روی تمام سطح جاذب است؛ در حالی که در مدل ایزوترم فرنلچ جذب ماده جذب‌شونده چند لایه است. پس جذب سطحی کروم (VI) بر روی جاذب پودری سلولزی (مقوای کرافت) به صورت تک‌لایه انجام شده است. مقدار ثابت‌های k_1 و q_m مدل لانگمویر در دمای ۲۵ °C و $pH=2$ به ترتیب برابر 0.165 L/mg و $12/11 \text{ mg/g}$ هستند.



شکل ۴. اثرات شرایط عملیاتی بر جذب سطحی کروم (VI): (a) غلظت اولیه محلول کروم، (b) مقدار جاذب، (c) pH، (d) زمان، و (e) دما.

Figure 4. Effects of the operating conditions on the chromium (VI) adsorption; (a) Cr(V) initial concentration, (b) adsorbent dose, (c) pH, (d) time, (e) temperature.

مدل شبه‌مرتبه دوم 0.7958 بزرگ‌تر بود. بنابراین به نظر می‌رسد که داده‌های تجربی هم‌خوانی بیشتر با مدل شبه‌مرتبه اول دارند [۳۱].

برای تحلیل ترمودینامیکی فرایند جذب سطحی کروم (VI) از روابط شماره (۱)، (۲)، و (۳) استفاده شد. نتایج حاصل از برآزش با داده‌های تجربی در جدول (۴) نشان داده شده‌اند. مقدار مثبت ΔH° نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی است. مقدار انتالپی در حدود 0 تا 20 kJ/mol قرار دارد و نشان می‌دهد که جذب سطحی فیزیکی است. گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی به‌علت سازوکار انجام فرایند است. سازوکار پیشنهادشده برای جذب

که در جدول (۲) نشان داده شده است [۳۱]. جدول (۲)، ظرفیت جذب سطحی جاذب سلولزی این کار را در مقایسه با سایر جاذب‌ها نشان می‌دهد. نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد که حد اکثر ظرفیت جذب سطحی جاذب سلولزی (مقوای کرافت) استفاده شده در این کار از نظر بزرگی قابل مقایسه با سایر جاذب‌هاست.

برای بررسی سینتیک جذب سطحی از مدل‌های شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم استفاده شد. داده‌های آزمایشگاهی شکل (۴-d) به کار رفتند. نتایج حاصل از برآزش داده‌های تجربی با معادلات خطی مدل‌های شبه‌مرتبه اول و دوم در جدول (۳) نشان داده شده‌اند. ضریب تشخیص R^2 مدل شبه‌مرتبه اول 0.8847 از ضریب تشخیص

استفاده شده در تمام آزمایش‌ها ۰/۵ g و ابعاد جاذب ورقه‌ای استفاده شده ۵/۲ cm × ۵/۵ cm × ۰/۴ mm بود. در شرایط عملیاتی مشخص شده در شکل (۵)، بازده حذف کروم (VI) در pH برابر ۵ در قطعه جاذب ورقه‌ای ۹/۷۸٪ و در جاذب پودری ۱۱/۶۹٪، و در pH برابر ۲ در قطعه جاذب ورقه‌ای ۴۴/۵۷٪ و در جاذب پودری ۸۶/۹۸٪ بود. بنابراین جاذب پودری بازده بیشتری داشت که علت آن مساحت سطح در دسترس بیشتر جاذب در حالت پودری است. برتری جاذب ورقه‌ای، بی‌نیازی از سانتریفیوژ برای جداسازی از محیط آب است که هزینه و زمان را کاهش می‌دهد.

سطحی، تبدیل کروم (VI) به کروم (III) و سپس جذب سطحی با جاذب سلولزی است. واکنش تبدیل کروم (VI) بر کروم (III) گرماگیر است. مقدار مثبت ΔS° نشان‌دهنده افزایش انتروپی و بی‌نظمی در سطح تماس مایع-جامد است. فرایند جذب سطحی کروم (VI) بر روی جاذب سلولزی به علت انرژی آزاد گیبس منفی، خود به خودی است [۳۶-۳۵، ۲۱].

۳-۴ مقایسه جاذب پودری با جاذب ورقه‌ای

در شرایط عملیاتی یکسان، مقایسه‌ای بین جاذب پودری و جاذب ورقه‌ای سلولزی (مقوای کرافت) انجام گرفت. مقدار جاذب

جدول ۱. نتایج برازش با مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ.

Table 1. Results of fitting with Langmuir and Freundlich isotherm models.

| Model | | Temperature (°C) | 25 | 60 | 80 |
|------------------|--|----------------------------------|---|--------------|--------|
| | | Langmuir model | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_m} + \frac{C_e}{q_m}$ | q_m (mg/g) | 12.11 |
| k_1 (L/mg) | 0.165 | | | 1.095 | 0.904 |
| R^2 | 0.9999 | | | 0.9972 | 0.9964 |
| Freundlich model | $\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$ | k_f ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$) | 1.481 | 10.860 | 11.00 |
| | | n | 1.78 | 1.348 | 1.43 |
| | | R^2 | 0.9756 | 0.9567 | 0.9806 |

جدول ۲. مقایسه نتایج این کار با سایر کارها.

Table 2. Comparison of the results of this work with others.

| Authors | Operating conditions | | | Maximum adsorbent capacity (mg/g) | Adsorbent | Reference |
|-------------------------------|----------------------|----|----------|-----------------------------------|---|-----------|
| | Temperature (°C) | pH | Time (h) | | | |
| Vargas et al. (2012) | 18 | 2 | 3 | 6.25 | Composte generated from Carnation flowers waste | [30] |
| Tefera and Prasad (2014) | 25 | 1 | 12 | 12.865 | Bark of Cassia spectabilis | [31] |
| Chen et al. (2017) | 70 | 7 | 48 | 1.872 | Sewage sludge compost biomass | [32] |
| Parlayici and Pehlivan (2019) | 25 | 2 | 1 | 10.42 | Banana pell | [25] |
| Parlayici and Pehlivan (2019) | 25 | 2 | 1 | 15.17 | Rose hip seed shell | [25] |
| This work | 25 | 2 | 2 | 12.11 | Kraft paper | ----- |

جدول ۳. نتایج برازش با مدل‌های شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم.

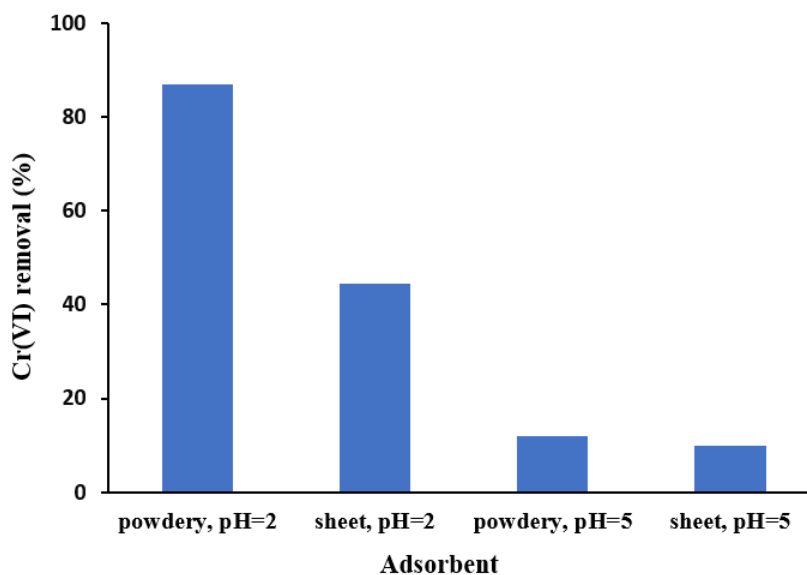
Table 3. Results of fitting with pseudo first and second order models.

| | | | |
|---------------------------|---|-------------------------------|--------|
| Pseudo first order model | $\ln(q_{e1} - q_t) = \ln(q_{e1}) - k_1 t$ | q_{e1} (mg/g) | 0.135 |
| | | k_1 (min ⁻¹) | 0.0175 |
| | | R^2 | 0.8847 |
| Pseudo second order model | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}}$ | q_{e2} (mg/g) | 0.2 |
| | | k_2 (g/mg.min) | 0.036 |
| | | R^2 | 0.7958 |

جدول ۴. نتایج تحلیل ترمودینامیکی جذب سطحی کروم (VI) بر روی جاذب سلولزی.

Table 4. Results of thermodynamics analysis of Cr(VI) adsorption on cellulose adsorbent.

| Enthalpy (kJ/mol) | Entropy (kJ/mol.K) | Gibbs free energy (kJ/mol) | | |
|----------------------|-----------------------|-------------------------------|--------|--------|
| | | 35 °C | 60 °C | 80 °C |
| 10.240 | 0.037 | -1.254 | -2.187 | -2.934 |



شکل ۵. مقایسه جاذب پودری با ورقه‌ای؛ شرایط عملیاتی: غلظت اولیه محلول کروم (VI) برابر با ۱۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۵ g در ۱۰۰ mL محلول، دمای ۲۵ °C، و زمان ۲ h.

Figure 5. Comparison of powdery with sheet adsorbent; operating conditions: initial concentration of C(VI) 10 mg/L, adsorbent dose 0.5 g/100 mL, temperature 25 °C, and time 2 h.

- [7] Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y., Chen, Y., Zhang, X., Gao, F., Zhang, Y., "Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review", *Chemosphere*, 211, pp. 235-253 (2018).
- [8] Zhang, S. F., Yang, M. X., Qian, L. W., Hou, C., Tang, R. H., Yang, J. F., Wang, X. C., "Design and preparation of a cellulose-based adsorbent modified by imidazolium ionic liquid functional groups and their studies on anionic dye adsorption", *Cellulose*, 25, pp. 3557-3569 (2018).
- [9] Yue, X., Huang, J., Jiang, F., Lin, H., Chen, Y., "Synthesis and characterization of cellulose-based adsorbent for removal of anionic and cationic dyes", *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 14, pp. 1-10 (2019).
- [10] Qiu, Y., Lin, C., Liu, Y., Lv, Y., Liu, M., "Functionalization of cellulose as imprinted adsorbent for selective adsorption of matrine", *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48392, pp. 1-8 (2020).
- [11] Esmaili, A., Ghasemi, S., Zamani, F., "Investigation of Cr(VI) adsorption by dried brown algae sargassum sp. and its activated carbon", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 31, pp. 11-19 (2012).
- [12] Pourkhabbaz, A., Boosaeidi, N., Jahani, M., "Removal of chromium (VI) from polluted water using barberry leaf as a cheap adsorbent", *Environmental Sciences*, 11, pp. 81-88 (2014).
- [13] Fawzy, M., Nasr, M., Abdel-Gaber A., Fadly, S., "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using agricultural wastes, with artificial intelligence approach", *Separation Science and Technology*, 5, pp. 416-426 (2016).
- [14] Gogoi, S., Chakraborty, S., Saikia, M. D., "Surface modified pineapple crown leaf for adsorption of Cr(VI) and Cr(III) ions from aqueous solution", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 137, pp. 2492-2501 (2020).
- [15] Ren, B., Zhang, Q., Zhang, X., Zhao, L., Li, H., "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using dormant spores of *Aspergillus niger*", *RSC Advances*, 8, pp. 38157-38165.
- [16] Teshale, F., Karthikeyan, R., Sahu, O., "Synthesized bioadsorbent from fish scale for chromium (III) removal", *Micron*, 130, 102817, pp. 1-15 (2020).
- [17] Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., "Standard methods for the examination of water and wastewater", 23rd edition (2017).
- [18] Wang, P., Lo, I. M. C., "Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr(VI) removal from contaminated water", *Water Research*, 43, pp. 3727-3734 (2009).

۴. نتیجه‌گیری

از مقوای کرافت که یک ماده سلولزی است، برای حذف کروم (VI) از آب استفاده شد. نتایج شناسایی با روش FTIR، سلولزی بودن جاذب را تأیید کردند. تصاویر SEM، ساختار متخلخل جاذب را نشان داد. اثرات شرایط عملیاتی شامل غلظت اولیه کروم (VI) در محلول، مقدار جاذب، pH، زمان و دما بر روی جذب سطحی کروم (VI) به وسیله جاذب سلولزی بررسی شدند. برآزش با داده‌های تجربی نشان داد که جذب سطحی از مدل لانگمویر پیروی می‌کند. بررسی‌ها نشان دادند که مدل سینتیکی شبه مرتبه اول با داده‌های تجربی هم‌خوانی بیشتری دارد. مطالعات ترمودینامیکی ماهیت گرماگیر و خود به خودی فرایند را تأیید کردند. جاذب سلولزی (مقوای کرافت) را می‌توان در حالت ورقه‌ای نیز برای حذف کروم (VI) از آب به کار برد که برتری جداسازی آسان و بدون استفاده از نیروی سانتریفیوژ را از محیط آب دارد.

۵. تشکر و قدردانی

از حمایت‌های مالی دانشگاه کردستان، کمال تشکر و سپاس‌گزاری را داریم.

مراجع

- [1] Dokmaj, T., Ibrahim, T., Khamis, M., Abouleish, M., Alam, I., "Chemically modified nanoparticles usage for removal of chromium from sewer water", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100319, pp. 1-11 (2020).
- [2] Fu, Z., Xi, S., "The effects of heavy metals on human metabolism", *Toxicology Mechanisms and Methods*, 30, pp. 167-176 (2020).
- [3] Sharma, S. K., Petrushevski, B., Amy, G., "Chromium removal from water: A review", *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 57, pp. 541-553 (2008).
- [4] Rutheven, D. M., "Principles of adsorption and adsorption process", John Wiley & Sons (1984).
- [5] Behbodi, G., Shayesteh, K., "Heavy Metal Removal Methods from Water and Wastewater: A Review Study", *Journal of Research in Environmental Health*, 6, pp. 145-160 (2020).
- [6] Wang, J., Chen, C., "Biosorbents for heavy metals removal and their future", *Biotechnology Advances*, 27, pp. 195-226 (2009).

- [19] https://www.academia.edu/27254290/Standard_Test_Methods_for_Moisture_Ash_and_Organic_Matter_of_Peat_and_Other_Organic_Soils_1 [Accessed 18 July, 2021].
- [20] Mullet, M., Fievet, P., Szyrmezyk, A., Foissy, A., Reggiani, J.-C., Pagetti, J., "A simple method of the point of zero charge of ceramic membranes", *Desalination*, 121, pp. 41-48 (1999).
- [21] Rodrigues, L. A., Silva, M. L. C. P., "Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method", *Adsorption*, 16, pp. 173-181 (2016).
- [22] Murcia-Salvador, A., Pellicer, J. A., Fortea, M. A., Gómez-López, V. M., Rodríguez-López, M. I., Núñez-Delgado, E., José A. Gabaldón, J. A., "Adsorption of Direct Blue 78 Using Chitosan and Cyclodextrins as Adsorbents", *Polymers*, 11, pp. 1003-1020 (2019).
- [23] Ghasemi, M., Ghasemi, N., Zahedi, G., Alwi, S. R. W., Goodarzi, M., Javadian, H., "Kinetic and equilibrium study of Ni(II) sorption from aqueous solutions onto Peganum harmala-L", *International Journal of Science and Technology*, 11, pp. 1835-1844 (2014).
- [24] Sudiarti, T., Wahyunigrum, D., Bundjali, B., Arcana, I. M., "Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate", *IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering Innovation in Polymer Science and Technology*, 223, 012052, 1-8 (2016).
- [25] Oliveira Lopes, J. O., Garcia, R. A., Souza, N. D., "Infrared spectroscopy of the surface of thermally-modified teak juvenile wood", *Maderas, Ciencia y tecnologia*, 20, pp. 737-746 (2018).
- [26] <https://www.sigmaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> [Accessed 18 Feb., 2021].
- [27] Parlayici, Ş, Pehlivan, E., "Comparative study of Cr(VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic", *Journal of Analytical Science and Technology*, 10, 15, pp. 1-8 (2019).
- [28] Ahalya, K., Suriyanarayanan, N., Ranjithkumar, V., "Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nano particles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 372, pp. 208-213 (2014).
- [29] Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Xu, X., "Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue", *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, pp. 256-264 (2010).
- [30] Ballav, N., Choi, H. J., Mishra, S. B., Maity, A., "Synthesis, characterization of Fe₃O₄@glycine doped polypyrrole magnetic nanocomposites and their potential performance to remove toxic Cr(VI)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, pp. 4085-4093 (2014).
- [31] Mehrabi, N., Soleimani, M., Yeganeh, M., Sharififard, H., "Parameters optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles", *RSC Advances*, 5, pp. 51470-51482 (2015).
- [32] Vargas, C., Brandão, P. F. B., Ágreda, J., Catsillo, E., "Bioadsorption using compost: an alternative for removal of chromium (VI) from aqueous solutions", *BioResources*, 7, pp. 2711-2727 (2012).
- [33] Tefera, D. Y., Prasad, A. G. D., "Biosorption of hexavalent chromium using bark of cassia spectabilis", *Science, Technology and Arts Research Journal*, 3, pp. 83-87 (2014).
- [34] Chen, H., Dou, J., Xu, H., "Removal of Cr(VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: Reduction to Cr(III) and biosorption", *Applied Surface Science*, 425, pp. 728-735 (2017).
- [35] Gonza Romero-González, J., Peralta-Videa, J. R., Rodríguez, E., Ramirez, S. L., Gardea-Torresdey, J. L., "Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37, pp. 343-347 (2015).
- [36] Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Xu, X., "Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue", *Journal of Colloid and Interface Science* 349, pp. 256-264 (2010).