



Use of Turnip Peel Bioadsorbent to Remove Chromium (VI) from Water

A. Moradizadeh¹, M. M. Malek Mohammadi², F. Akhlaghian^{3*}

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, University of Kurdistan

2- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

3- Associate Professor of Chemical Engineering, University of Kurdistan

Email: fr.akhlaghian@uok.ac.ir

Abstract

Cr (VI) enters water resources via wastewaters of pigment, tanning, and plating industries. Cr (VI) in water is a dangerous pollutant and carcinogenic. In this work, turnip peel bioadsorbent was used to remove Cr (VI) from water. The SEM images showed porous structure of turnip peel. The specific surface area of turnip peel was measured 4.436 m²/g. The effects of the operating conditions including Cr (VI) solution initial concentration (5 to 20 mg/L) and pH (2 to 10), bioadsorbent dose (10 to 30 g/L), time (0 to 150 min), and temperature (25 to 85°C) were investigated. Adsorption isotherm corresponded to Langmuir model and maximum adsorption capacity was 14.45 mg/g at pH of 5. Cr (VI) removal of 78.36% was obtained in the operating conditions of initial Cr (VI) concentration of 10 mg/L, pH of 5, time of 60 min, and temperature of 25°C. Complete removal of Cr (VI) was reached with increase of temperature (to 85°C) or decrease of pH (to pH of 2). The main advantages of turnip peel bioadsorbent are the low cost, large adsorption capacity, and short time to reach equilibrium and shows the ability of bioadsorbents which usually are from agricultural wastes to remove Cr (VI) from water.

Received: 13 July 2023

Accepted: 12 November 2023

Page Number: 35-46

Keywords:

Adsorption,
Chromium (VI),
Bioadsorbent,
Wastewater Treatment,
Turnip Peel

Please Cite this Article Using:

Moradizadeh, A., Malek Mohammadi, M. M., & Akhlaghian, F. (2025). Use of Turnip Peel Bioadsorbent to Remove Chromium (VI) from Water. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(136), 35-46, [In Persian].



استفاده از بیوجاذب پوست شلغم در حذف کروم (VI) از آب

اسماء مرادی زاده^۱، محمدمهدی ملک محمدی^۲، فرانک اخلاقیان^{۳*}

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان
 ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند
 ۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان

پیام نگار: fr.akhlaghian@uok.ac.ir

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۲۳
 تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۱
 شماره صفحات: ۳۵ تا ۴۶

کروم (VI) به وسیلهٔ پساب‌های صنایع رنگ، دباغی و آبکاری وارد منابع آب می‌شود. کروم (VI) در آب، آلاینده‌های خطرناک و سرطان‌زا است. در این کار، برای حذف کروم (VI) از آب، از روش جذب سطحی و بیوجاذب پوست شلغم استفاده شد. تصاویر SEM ساختار متخلخل پوست شلغم را نشان دادند. مساحت سطح ویژه پوست شلغم $4/436 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد. اثر شرایط عملیاتی شامل غلظت (از ۵ تا 20 mg/L) و pH اولیهٔ محلول کروم (VI) (از 2 pH تا 10)، مقدار جاذب (از 10 g/L تا 30 g/L)، زمان (از 150 min تا 180 min) و دما (از 25°C تا 45°C) بررسی شدند. ایزوترم جذب سطحی با مدل لانگمویر مطابقت داشت و حداکثر ظرفیت جذب سطحی برابر با $14/45 \text{ mg/g}$ در pH برابر با ۵ تعیین شد. در شرایط عملیاتی مقدار غلظت 10 mg/L ، pH برابر با ۵، مقدار جاذب 20 g/L ، زمان 60 min ، و دمای 25°C مقدار حذف کروم (VI) معادل $78/36\%$ به دست آمد. با افزایش دما (تا حدود 45°C) یا کاهش pH (پH برابر با ۲) حذف کامل کروم (VI) به دست آمد. هزینهٔ اندک، ظرفیت جذب سطحی بزرگ و زمان کوتاه برای رسیدن به تعادل، برتری‌های اصلی بیوجاذب پوست شلغم هستند و توانایی خوب بیوجاذب‌ها را که معمولاً از ضایعات کشاورزی تهیه می‌شوند در حذف آلاینده کروم (VI) از آب نشان می‌دهند.

کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی،
 کروم (VI)،
 بیوجاذب،
 تصفیهٔ پساب،
 پوست شلغم

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

استناد به مقاله:

مرادی زاده، اسماء، ملک محمدی، محمدمهدی، و اخلاقیان، فرانک. (۱۴۰۳). استفاده از بیوجاذب پوست شلغم در حذف کروم (VI) از آب، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳ (۱۳۶)، ۳۵-۴۶.

رشد سریع صنایع و فناوری، ارتقای استانداردهای زندگی و لزوم رفع نیازهای عصر مدرن، موجب ایجاد آسیب‌های جدی به محیط زیست شده‌است. صنایع همواره مقدار زیادی از مواد زائد سمی را به شکل‌های جامد، مایع و گاز در زیست‌بوم رها می‌کنند. این مواد زائد حاوی فلزات سنگین، متالوئیدها و آلاینده‌های آلی هستند که موجب ایجاد آسیب‌های جدی به سامانه آب و خاک می‌شوند. در میان تمام این آلاینده‌های منتشرشده، فلزات سنگین اثرات مخرب بیشتری بر روی محیط زیست و سلامت انسان دارند. از مشهورترین نوع این آلاینده‌ها می‌توان به کروم (Cr)، کادمیوم (Cd)، سرب (Pb)، جیوه (Hg) و مس (Cu) اشاره کرد که به دلیل ماهیت زیستی و سمی‌شان در طبیعت پایدار هستند و در مقادیر پایین موجب مسمومیت و در مقادیر بالا موجب مرگ خواهند شد. این فلزات در عملکرد طبیعی بدن اختلال ایجاد می‌کنند و اثرات مضر از جمله اختلال در رشد، نقص در سامانه کنترل عصبی، سرطان، عقب‌ماندگی ذهنی، اختلال در عملکرد سامانه کلیوی و بیماری‌های مختلف دیگر دارند [۱].

کروم هفتمین عنصر فراوان روی زمین و بیست‌ویکمین عنصر در سنگ‌های پوسته است. خواص مکانیکی و شیمیایی این عنصر مانند سختی، بی‌بوئی، نقطه ذوب و نقطه جوش بالا، درخشندگی و ضد خوردگی، کروم را برای استفاده در طیف گسترده‌ای از فرایندهای صنعتی مانند تولید آلیاژها، در صنایع سرامیک، آبکاری، باتری‌سازی، مواد شیمیایی کشاورزی، فولاد، کاغذ، پتروشیمی، صنایع کود، چرم‌سازی و شیشه ارزشمند می‌کند [۲]. بسته به حالت اکسایش، کروم ممکن است اکسیدهای اسیدی، قلیایی یا آمفوتری ایجاد کند که رایج‌ترین و پایدارترین حالت‌های اکسایش آن، کروم سه‌ظرفیتی (Cr^{3+}) و کروم شش‌ظرفیتی (Cr^{6+}) است. آژانس حفاظت از محیط زیست (EPA) ^۱ فرم شش‌ظرفیتی کروم (Cr^{6+}) را به‌عنوان یکی از آلاینده‌های کلیدی محیطی در نظر گرفته و آن را در گروه سرطان‌زای انسانی «A» طبقه‌بندی کرده‌است [۳].

مراجع مختلفی مقادیر مجاز کروم در آب را تعیین کرده‌اند؛ برای مثال سازمان بهداشت جهانی مقدار مجاز $50 \mu\text{g/L}$ و سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا مقدار $100 \mu\text{g/L}$ را در نظر گرفته‌اند.

قوانین کیفیت آب آشامیدنی کانادا و استرالیا نیز حداکثر غلظت مجاز کروم را $50 \mu\text{g/L}$ تعیین کرده‌است [۴]. در ایران، مؤسسه استاندارد حد مجاز کروم را در آب $50 \mu\text{g/L}$ تعیین کرده‌است [۵].

روش‌های متفاوتی برای حذف گونه‌های کروم از پساب مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی، انعقاد الکتریکی، فتوکاتالیستی، جذب سطحی با جاذب زیستی و گیاه پالایی وجود دارد؛ در روش ترسیب شیمیایی دفع لجن و مصرف زیاد مواد شیمیایی، در انعقاد الکتریکی مصرف انرژی بالا و تولید آلاینده‌ی ثانویه، در فیلتراسیون غشایی هزینه بالا، کثیف‌شدن سریع غشا و دشواری عملیات، در تبادل یونی و فتوکاتالیستی هزینه بالا و در گیاه‌پالایی تولید آلودگی ثانویه و مصرف انرژی بالا مشکلات ایجاد می‌کنند [۶]. از میان این روش‌ها جذب سطحی به دلیل سادگی عملیاتی، هزینه کم و در دسترس بودن، امکان‌پذیری بازیافت جاذب و جذب‌شونده برتری ویژه‌ای بر سایر روش‌ها دارد. بیوجاذب‌ها به دلیل در دسترس بودن و هزینه پایین گزینه مناسبی هستند. مطالعات زیادی با استفاده از مواد طبیعی مختلف و ضایعات زیست‌توده مانند پوست پرتقال، نشاسته سیب زمینی اصلاح‌شده، ضایعات تخمه آفتابگردان اصلاح‌شده، کیتوزان، ضایعات حاوی کیتین برای حذف کروم انجام شده‌است [۷]. استفاده صنعتی از بیوجاذب‌ها در موارد زیادی گزارش شده‌است. شیت^۲ و همکاران (۲۰۲۱) از بیوجاذب کیتوسان برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی استفاده کردند [۸]. پاکیال آکشمی^۳ و همکاران (۲۰۲۳) از بیوجاذب پوست نارگیل برای حذف فسفات و روی پساب صنایع آبکاری استفاده کردند [۹]. در پژوهش‌های اخیر نیز از مواد با منبع زیستی برای جذب سطحی کروم (VI) استفاده شده‌است. اکرم و همکاران (۲۰۱۷) از بیوجاذب تهیه‌شده از مانگو برای حذف کروم (VI) از آب استفاده کردند. آنان اثر تداخلی وجود یون‌های K^+ ، Na^+ ، Ca^{2+} ، Al^{3+} و Fe^{3+} از آب را بررسی کردند و متوجه شدند که Fe^{3+} بیشترین تداخل را در جذب سطحی Cr^{6+} ایجاد می‌کند [۱۰]. کلینوپتیولیت با ضایعات زیتون و انگور اصلاح شد و به‌دست کوچک^۴ و همکاران (۲۰۱۷) برای حذف کروم (VI) از آب به‌کار رفت؛ نتایج آنان نشان داد که ضایعات زیتون و انگور جذب سطحی بهتری از

2. Sheth
3. Packialakshmi
4. Kučić

1. Environmental Protection Agency

و پس از خشک شدن، برای استفاده در حالت پودری به وسیله آسیاب خانگی خرد و با الک دانه بندی شد. اندازه ذرات جاذب پودری به کاررفته در محدوده $50-60 \mu\text{m}$ بود. در ادامه مقدار یک گرم از بیوجاذب به 50 mL محلول آبی کروم (VI) با غلظت 10 mg/L از محلول ذخیره اصلی اضافه شد. مخلوط به دست آمده با همزن مغناطیسی در دمای 25°C و سرعت ثابت به مدت 1 h هم زده شد. جداسازی ذرات پودری بیوجاذب پوست شلغم از محلول با کمک دستگاه سانتریفیوژ انجام گرفت. واکنش دی فنیل کاربازید با کروم (VI) در محیط اسیدی باعث تولید رنگ قرمز- بنفش می شود. در محدوده وسیعی از غلظت ها، شدت رنگ تولید شده از قانون بییر- لامبرت پیروی می کند [۱۶]. در این مطالعه نیز برای اندازه گیری غلظت کروم (VI) از روش معرف دی فنیل کاربازید استفاده شد و جذب نور محلول های کروم (VI) با استفاده از طیف سنجی نوری^۴ (مدل $\text{TG } 80^+$ ، محصول شرکت PG) در طول موج 540 nm نانومتر اندازه گیری شد [۱۷]. تمام آزمایش های جذب سطحی در این مطالعه، سه بار تکرار و میانگین آن ها گزارش شد. برای محاسبه بازده حذف کروم و مقدار جذب شده در واحد جرم جاذب (مشخصه q) از فرمول های (۱) و (۲) استفاده شد:

$$\text{Cr (VI) removal (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m}$$

که در آن ها C_0 غلظت محلول اولیه قبل از فرایند جذب سطحی، C غلظت بعد از فرایند جذب سطحی بر حسب واحد mg/L و m مقدار جاذب به کاررفته بر حسب واحد g/L است.

۲-۳ مشخصه یابی ساختاری بیوجاذب

مقدار خاکستر بیوجاذب با حرارت دهی در کوره تا دمای 700°C به دست آمد. نحوه محاسبه درصد خاکستر از تقسیم مقدار ماده باقی مانده پس از حرارت دادن بر حسب گرم بر مقدار بیوجاذب اولیه، ضرب در صد حاصل می شود. ساختار بلوری بیوجاذب با استفاده از

کلینوپتیولیت اصلاح شده برای حذف کروم (VI) دارد [۱۱]. موندال^۱ و همکاران (۲۰۱۹) از بیوجاذب تهیه شده از برگ مگنولیا برای حذف کروم (VI) استفاده کردند و در pH برابر با ۲ به حذف 98.8% رسیدند [۱۲]. رافعی و همکاران (۲۰۲۰) از پوست انار اصلاح شده به وسیله پلی پیروول و سنتز شده در محلول آب/بوتانل استفاده کردند و در pH برابر ۱ به حذف 95.35% رسیدند [۱۳]. اخلاقیان و ملک محمدی (۲۰۲۳) از بیوجاذب تهیه شده از ضایعات دانه آفتابگردان و تقویت شده با منیزیم برای جذب سطحی کروم (VI) استفاده کردند [۱۴]. آکی^۲ و همکاران (۲۰۲۳) از الیاف کتان نیمه کربیدی برای حذف کروم (VI) استفاده کردند و در pH برابر با ۲ به حذف کامل رسیدند [۱۵].

با بررسی تحقیقات فوق، آشکار شد که مشخصه هایی چون در دسترس بودن، عدم رقابت غذایی و ارزان بودن زیست توده تا حدودی در نظر گرفته نشده اند. در این پژوهش، از پوست شلغم که زیست توده و ضایعات کشاورزی است و نیز در دسترس و ارزان قیمت نیز است، به عنوان بیوجاذب در حذف کروم (VI) از آب استفاده شد. روش های آنالیز و مشخصه یابی مختلفی مانند درصد خاکستر، تخلخل سنجی (ASAP)، تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، و میکروسکپ الکترون روبشی (SEM) برای شناسایی بیوجاذب به کار رفت. اثرات شرایط مختلف عملیاتی نظیر مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه کروم (VI) در محلول، دما و زمان اختلاط بررسی شد. در ادامه ایزوترم های جذب سطحی، سینتیک و ترمودینامیک فرایند نیز بررسی و تفسیر شدند.

۲. مواد و روش ها

۲-۱ محلول سازی کروم (VI)

محلول ذخیره اصلی با غلظت 1000 mg/L از پودر دی کرومات پتاسیم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) با خلوص 99.9% ساخت شرکت مرک^۳ آماده و سپس با رقیق کردن محلول ذخیره اصلی، غلظت های 10 ، 13 ، 15 ، 18 و 20 mg/L از محلول کروم (VI) تهیه شد.

۲-۲ تهیه بیوجاذب و آزمایش جذب سطحی کروم

ابتدا، پوست شلغم به مدت یک هفته در محیط آزمایشگاه قرار گرفت

1. Mondal
2. Aki
3. Merck Company

4. Spectrophotometer

$C=C$ به ترتیب در $3411/07$ ، $2929/71$ ، $2370/41$ ، $2029/55$ ، $1743/75$ ، $1623/10$ ، $1423/89$ ، $1251/27$ ، $1061/99$ ، $826/98$ ، $775/81$ ، $624/9$ ، $428/28$ و $422/0$ cm^{-1} در طیف FTIR پوست شلغم قبل از جذب سطحی کروم (VI) مشاهده می شود. باندهای کششی $O-H$ ، $C-H$ ، $C=O$ ، $C=C$ ، $C-O$ ، $C=C.O-H$ به ترتیب در $3416/57$ ، $3239/64$ ، $2927/36$ ، $2033/12$ ، $1727/76$ ، $1452/58$ ، $1263/87$ ، $1113/11$ ، $1602/74$ و $479/55$ cm^{-1} در طیف FTIR پوست شلغم بعد از جذب سطحی کروم (VI) مشاهده می شود. شدت باندها در طیف FTIR بعد از جذب سطحی افزوده شده که به اثر یون کروم (VI) نسبت داده می شود [۱۸].

شکل (۲)، الگوی پراش پرتو ایکس پوست شلغم را نشان می دهد که شامل دو ناحیه آمورف و بلوری است. در قسمت بلوری پیک در $2\theta = 21^\circ$ وجود دارد و به ساختار بلوری سلولز موجود در پوست شلغم نسبت داده شد. درصد بلورینگی با کمک فرمول ۳ حساب می شود که در آن IC شدت پیک در $2\theta = 21^\circ$ است و Im شدت پیک در ناحیه آمورف است. شدت بلورینگی در ناحیه بلوری $85/45$ درصد است.

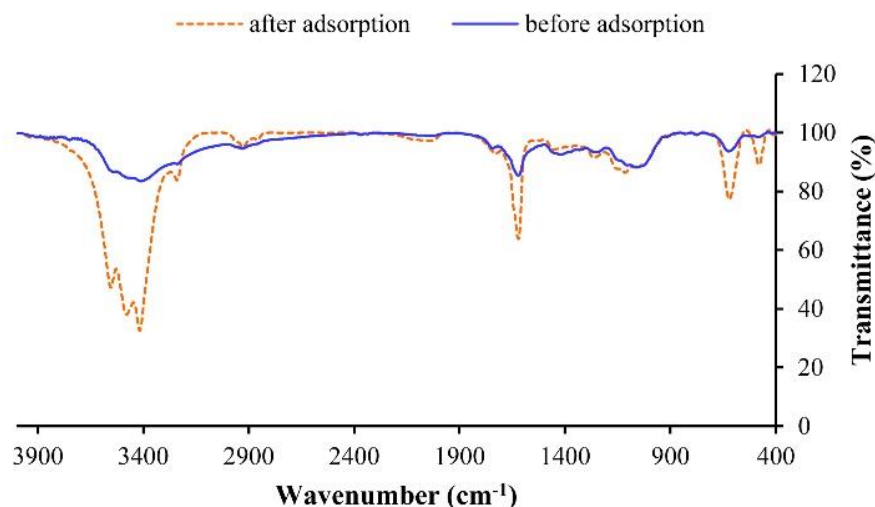
$$CRI(\%) = \frac{(I_c - I_m)}{I_c} \quad (3)$$

دیفرآکتومتری پرتو ایکس Philips PW1730 به دست آمد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)، 40 kV ، 40 mA از 10° تا 80° به دست آمد. برای اندازه گیری مساحت سطح و تخلخل سنجی (ASAP) بیوجاذب پوست شلغم از دستگاه BET مدل Belsorp mini II شرکت Microtrac BEL استفاده شد. برای یافتن گروه های عاملی موجود در بیوجاذب از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده شد. دستگاه مورد استفاده 22 Vector ساخت شرکت Bruker بود. برای ریخت شناسی و بررسی تجزیه سطح بیوجاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آشکار کننده EDAX استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی مدل MIRA 3 ساخت شرکت TESCAN بود.

۳. نتایج و بحث

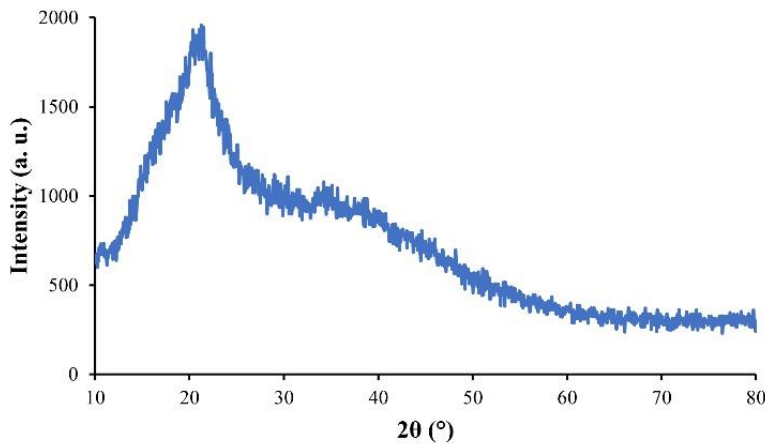
۳-۱ شناسایی بیوجاذب

درصد خاکستر موجود در پوست شلغم با تکلیس در محیط هوا و در دمای $700^\circ C$ به دست آمد و برابر با $7/3\%$ بود که نشان دهنده مقدار مواد معدنی موجود در پوست شلغم است. شکل (۱)، طیف های FTIR پوست شلغم را قبل و بعد از جذب سطحی نشان می دهد. باندهای کششی $C-H$ ، $O=C=O$ ، $C-H$ ، $C=O$ ، $C=C$ ، $C-O$ ، $O-H$



شکل ۱. طیف تبدیل فوریه فروسرخ پوست شلغم قبل و بعد از جذب سطحی.

Figure 1. Infrared Fourier transform spectra of turnip peel before and after adsorption.

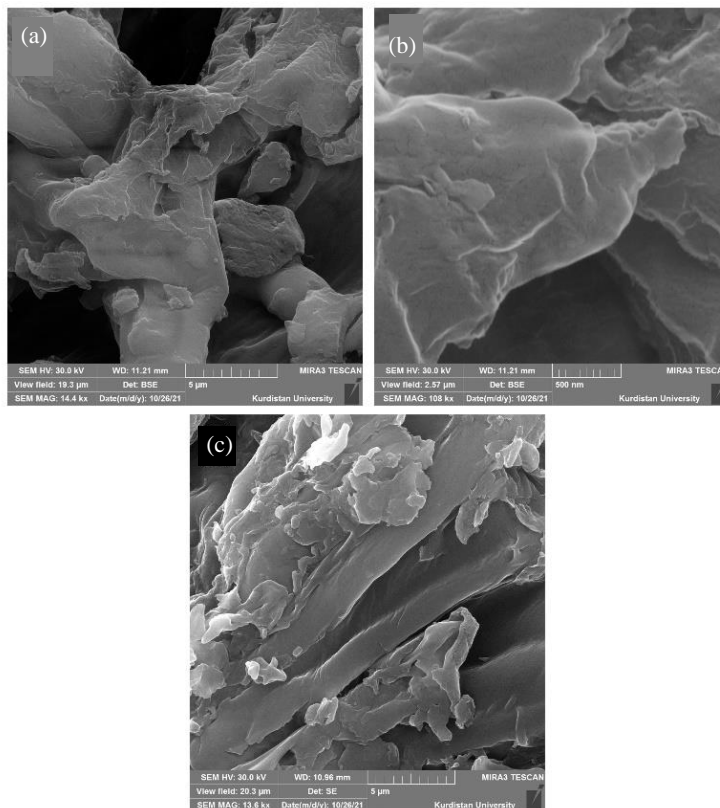


شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس پوست شلغم.

Figure 2. X-ray diffraction pattern of turnip peel.

شکل (۳-ج) مربوط به پوست شلغم بعد از جذب سطحی کروم (VI) است. ذرات درخشانی که در تصویر مشاهده می‌شود، مربوط به کروم (VI) جذب شده‌است.

تصاویر SEM در شکل (۳-ا،ب) ساختار متخلخل پوست شلغم را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. اندازه و شکل نامنظم حفره‌ها در این شکل‌ها مشخص است. تصویر SEM در



شکل ۳. تصاویر SEM پوست شلغم (a) و (b) قبل از جذب سطحی با بزرگ‌نمایی‌های به ترتیب ۱۴۴۰۰ و ۱۰۸۰۰۰ برابر؛ (c) بعد از جذب سطحی با بزرگ‌نمایی ۱۰۸۰۰۰ برابر.

Figure 3. SEM images of turnip peel (a) and (b) before adsorption with the resolution of 14400 and 108000, respectively (c) after adsorption with the resolution of 108000 times.

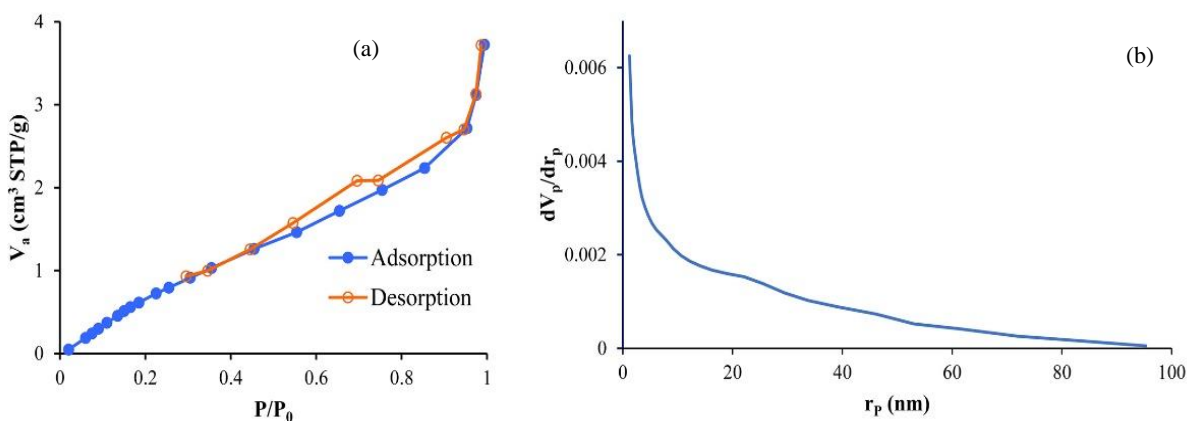
جاذب، q ، کاهش می‌یابد. برای تفسیر آن می‌توان از کاهش مقدار ماده جذب‌شونده به مساحت سطح جاذب با افزایش جاذب استفاده کرد؛ در واقع، مقدار زیادی از محل‌های فعال غیر اشباع باقی می‌مانند [۲۱].

اثر تغییر غلظت اولیه محلول کروم (VI) (از ۵ تا ۲۰ mg/L) در شکل (۵-b)، نشان داده شده است. با افزایش غلظت محلول کروم (VI)، جذب سطحی کاهش یافته است، در غلظت‌های پایین آلاینده، محل‌های فعال برای اشغال وجود دارند؛ در حالی که با افزایش غلظت کروم (VI) تعداد محل‌های فعال برای اشغال کاهش می‌یابد، ولی مقدار q با افزایش غلظت، افزایش یافته است که این امر با افزایش غلظت کروم (VI) نسبت به مقدار جاذب توجیه می‌شود [۲۱]. در شکل (۵-c)، اثر pH محلول کروم (VI) (از pH ۲ تا ۱۰) بر جذب سطحی و مقدار q را نشان می‌دهد. مقدار pH نقطه زتا برابر ۴/۹۳ اندازه‌گیری شد. در pH‌های پائین‌تر از نقطه زتا، سطح جاذب بار مثبت و در pH‌های بالاتر، سطح جاذب بار منفی دارد. در pH‌های پائین، جاذب با بار مثبت، یون‌های کرومات با بار منفی را جذب می‌کند و بنابراین بازده جذب سطحی بالا است. در pH‌های بالاتر از نقطه زتا، نیروی دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های کرومات و جاذب با بار منفی، جذب سطحی را کاهش می‌دهد. همچنین رقابتی بین یون‌های کرومات و یون‌های هیدروکسید با بار منفی برای جذب شدن وجود دارد؛ بنابراین جذب سطحی کاهش می‌یابد [۲۲].

ایزوترم جذب و دفع نیتروژن در شکل (۴-a) نشان داده شده است. با توجه به طبقه‌بندی آیوپاک، ایزوترم جذب نیتروژن از نوع (VI) که ویژگی جامدات میان‌حفره است، پیروی می‌کند. نوع پسماند H3 است؛ یعنی حفره‌ها به شکل شکاف‌های نامنظم بین صفحات ذرات کلوخه‌ای هستند. شکل (۴-b) توزیع اندازه حفره‌ها را برحسب ایزوترم جذب BJH نشان می‌دهد و روند نزولی فراوانی حفره با افزایش اندازه حفره مشخص است. بیشترین فراوانی حفره متعلق به حفره با قطر ۱/۲۱ nm است. مساحت سطح ویژه بیوجاذب پوست شلغم ۴/۴۳۶ m²/g، حجم حفره‌ها ۰/۰۶۲۵ cm³/g و قطر متوسط حفره‌ها ۱/۲۱ nm براساس شاخه جذب ایزوترم BJH اندازه‌گیری شدند [۱۹-۲۰].

۳-۲ اثر شرایط عملیاتی بر جذب سطحی

ادامه این پژوهش اثر تغییر شرایط عملیاتی را بر روی جذب سطحی کروم (VI) به وسیله جاذب پوست شلغم نشان می‌دهد. محدوده شرایط عملیاتی با توجه به مقالات چاپ‌شده قبلی و نیز آزمایش تعیین شدند [۴، ۷، ۱۴]. شکل (۵-a)، اثر مقدار بیوجاذب (از ۱۰ تا ۳۰ g/L) پوست شلغم را بر روی جذب سطحی نشان داده است. مشخص است که با افزایش مقدار جاذب، جذب سطحی کروم (VI) ابتدا افزایش یافته و سپس ثابت می‌شود. با افزایش مقدار جاذب، جذب سطحی بیشتر می‌شود. علت آن افزایش تعداد محل‌های فعال برای جذب سطحی است. مقدار کروم (VI) جذب‌شده به واحد جرم

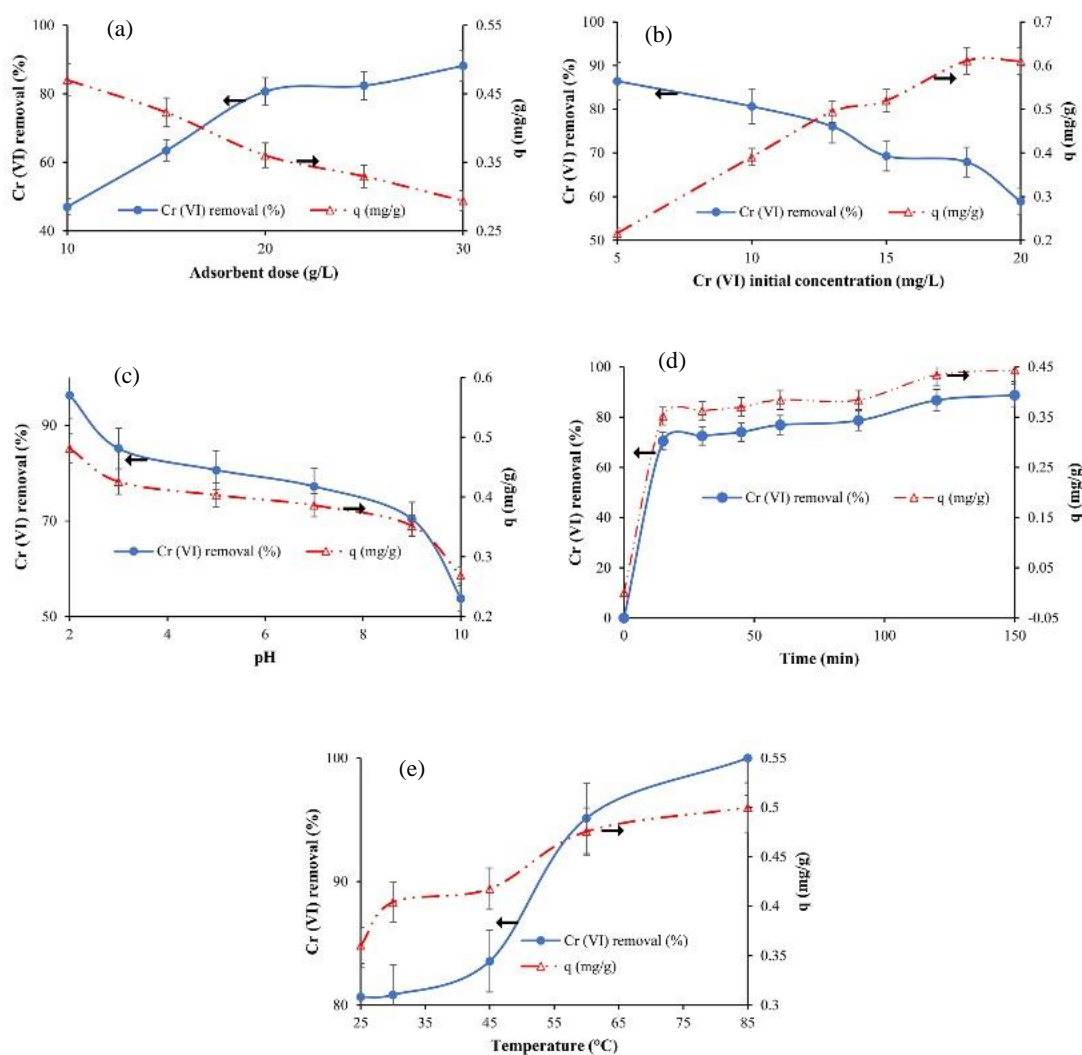


شکل ۴. (a) ایزوترم جذب و دفع نیتروژن؛ (b) توزیع اندازه حفره‌ها براساس شاخه جذب ایزوترم جذب سطحی BJH

Figure 4. (a) Isotherm of nitrogen adsorption and desorption; (b) Pore size distribution according to the BJH isotherm adsorption branch.

تغییرات برای q نیز کاملاً مشابه است، به طوری که منحنی‌های تغییرات q و جداسازی کروم (VI) کاملاً برهم منطبق شده‌اند. شکل (د-۵)، اثر دما (از ۲۵ تا ۸۵°C) را نشان می‌دهد که با افزایش دما، جداسازی کروم (VI) و q هر دو افزایش یافته‌اند که علت آن ماهیت گرماگیر واکنش جذب سطحی کروم (VI) بر روی بیوجاذب پوست شلغم است. شیب منحنی جداسازی کروم (VI) بر حسب دما در دماهای مختلف، متفاوت است که علت آن تغییر ثابت سرعت واکنش در دماهای مختلف است.

شکل (د-۵)، اثر زمان (از ۰ تا ۱۵۰ min) را بر روی مقدار q و جذب سطحی نشان می‌دهد. مقدار جذب سطحی با زمان ابتدا افزایش یافته، سپس ثابت می‌ماند. در زمان‌های اولیه شروع جذب سطحی، تعداد زیادی محل‌های فعال برای جذب سطحی وجود دارد که با گذشت زمان اشغال می‌شود. بنابراین، جذب سطحی در شروع با زمان افزایشی است؛ ولی سرعت جذب با زمان کاهش می‌یابد و ثابت می‌شود، که علت آن به تعادل رسیدن جاذب با محلول و برابری سرعت فرایندهای جذب و دفع آلاینده است. روند



شکل ۵. اثرات (a) مقدار جاذب، (b) غلظت اولیه کروم (VI) در محلول، (c) pH محلول، (d) زمان و (e) دما بر روی جذب سطحی؛ شرایط عملیاتی: مقدار جاذب ۲۰ g/L، غلظت اولیه کروم (VI) در محلول ۱۰ mg/L، pH برابر ۵، زمان ۶۰ min، دما ۲۵°C؛ به جز مواردی که اثر آن بررسی شده باشد.

Figure 5. The effects of (a) Adsorbent dose, (b) Initial concentration of Cr (VI) solution, (c) pH (d) Time, and (e) Temperature on adsorption; operating conditions: adsorbent dose 20 g/L, initial concentration of Cr (VI) solution 10 mg/L, pH 5, time 60 min, and temperature 25 °C; unless its effect was under investigation.

در نتیجه کاهش هزینه‌های جذب سطحی می‌شود. به علاوه، بیوجاذب پوست شلغم بسیار ارزان است و هیچ گونه اثر بدی بر روی محیط زیست ندارد [۲۵-۲۳ و ۵].

۳-۴ سینتیک جذب سطحی

جدول (۳)، نتایج برازش داده‌های تجربی را با مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم نشان می‌دهد. مقدار R^2 بزرگ‌تر مدل شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد که سینتیک جذب سطحی از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و جذب شیمیایی مرحله کنترل کننده سرعت انجام واکنش است.

۳-۳ ایزوترم جذب سطحی

جدول (۱)، نتایج برازش مدل‌های فرندلیچ و لانگمویر را نشان می‌دهد. مقدار R^2 بزرگ‌تر (۰/۹۹۹) نشان می‌دهد که جذب سطحی از مدل لانگمویر پیروی می‌کند و مقدار ثابت‌های q_m و k_L نتایج برازش مدل لانگمویر را در دمای 25°C و $\text{pH}=5$ به ترتیب برابر با 14.45 mg/m و 0.63 L/mg نشان می‌دهد. جدول (۲)، نشان می‌دهد که مقدار حداکثر ظرفیت جذب سطحی q_m برابر با 14.45 mg/g این جاذب در حد بقیه جاذب‌ها است و در pH برابر با ۵ اندازه‌گیری شده، در حالی که مقدار q_m بقیه جاذب‌ها در pH برابر با ۲ و با تنظیمات pH بوده است، زمان رسیدن به تعادل در این جاذب در مقایسه با سایر جاذب‌ها کوتاه است، که نیاز به راکتور کوچک‌تر و

جدول ۱. نتایج برازش با مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ.

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

Model		Temperature ($^\circ\text{C}$)	25
		Langmuir model [†]	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$
		k_L (L/mg)	0.63
		R^2	0.9789
Freundlich model [‡]	$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	k_F ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n} / \text{g}$)	6.82
		n	3.2
		R^2	0.8544

C_e : غلظت تعادلی کروم (VI) در محلول (mg/L)، q_e : مقدار کروم (VI) جذب جامد شده در محلول (mg/g)، k_L : ثابت تعادل مدل لانگمویر (L/mg)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب سطحی جاذب (mg/g)، k_F : ثابت معادل فرندلیچ ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1}$)، n : مشخصه شدت جذب سطحی فرندلیچ، R^2 : ضریب تعیین

جدول ۲. مقایسه نتایج این کار با سایر کارها.

Table 2. Comparison of the results of this work with other works.

Authors	Operating conditions			Maximum adsorption capacity (mg/g)	Adsorbent
	Temperature ($^\circ\text{C}$)	pH	Time (min)		
Moham et al. (2011)	25	2	880	4.6	oak bark bio char
Tefera and Prasad (2014)	25	1	720	12.865	cassia spectabilis
Parlayici and Pehlivan (2019)	25	2	60	10.42	banana peel
Akhlaghian and Moradi (2022)	25	2	120	12.11	kraft paper powder
This work	25	5	60	14.45	turnip peel

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

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

Pseudo first order model [†]	$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln(q_{e1}) - k_1 t$	q_{e1} (mg/g)	0.0304
		k_1 (min ⁻¹)	0.166
		R^2	0.8718
Pseudo second order model [‡]	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}}$	q_{e2} (mg/g)	9.23
		k_2 (g/mg.min)	0.01168
		R^2	0.9941

[†] q_t : مقدار کروم (VI) جذب‌شده در زمان t (mg/g)، q_e : مقدار کروم (VI) جذب جامد شده در حالت تعادلی (mg/g)، k_1 : ثابت سرعت مدل شبه‌مرتبه اول (min⁻¹), k_2 : ثابت سرعت مدل شبه‌مرتبه دوم (g/mg²min⁻¹), t : زمان (min), R^2 : ضریب تعیین

۳-۵ ترمودینامیک جذب سطحی

انتروپی، برگشت‌ناپذیر بودن واکنش و افزایش بی‌نظمی در سامانه را و مقدار منفی انرژی آزاد گیبس، خودبه‌خودی بودن فرایند را نشان می‌دهند.

برای انجام بررسی‌های ترمودینامیکی از روابط (۱) تا (۳) استفاده شدند:

۴. نتیجه‌گیری

$$\text{Log } K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (۴)$$

در این مطالعه، برای حذف آلاینده کروم (VI) از آب، بیوجاذب پوست شلغم استفاده شد. بیوجاذب‌ها طبیعی، کم‌بها و در دسترس‌اند. پوست شلغم به‌عنوان یکی از ضایعات کشاورزی در این مطالعه استفاده شد. با آزمایش‌های FTIR, XRD, SEM و ASAP بیوجاذب پوست شلغم شناسایی شد. مساحت سطح ویژه بیوجاذب پوست شلغم ۴/۴۳۱ m²/g بود. اثرات شرایط عملیاتی، مقدار جاذب، غلظت و pH محلول کروم (VI)، زمان و دما بررسی شدند. ایزوترم جذب سطحی کروم (VI) بر روی پوست شلغم از مدل لانگمویر پیروی می‌کرد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی ۱۴/۴۵ mg/g به‌دست آمد. سینتیک جذب سطحی مدل شبه‌مرتبه دوم و ثابت سرعت آن ۰/۰۱۱۶۸ g/mg.min بود. تحلیل‌های ترمودینامیکی گرماگیر بودن فرایند و جذب شیمیایی را نشان داد. در مقایسه با سایر جاذب‌ها مشخص شد که بیوجاذب پوست شلغم

$$K = m * (q_e / C_e) \quad (۵)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (۶)$$

در روابط فوق، ΔH° انتالپی برحسب (J/mol)، ΔS° انتروپی برحسب (J/mol.K)، ΔG° انرژی آزاد گیبس برحسب (J/mol)، T دمای مطلق برحسب K، m مقدار جاذب (g/L)، C_e غلظت محلول در حالت تعادل (mg/L)، q_e ظرفیت تعادلی جاذب (mg/g)، K ضریب توزیع و R ثابت عمومی گازها برابر با ۸/۳۱۴ J/mol.K است. جدول (۴)، نتایج تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی داده‌های تجربی فرایند را نشان می‌دهد. مقدار مثبت ΔH° ، نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی و جذب سطحی شیمیایی است. مقدار مثبت

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

Table 4. Results of thermodynamic analysis of chromium (VI) surface adsorption on bio sorbent.

Enthalpy (kJ/mol)	Entropy (kJ/mol. k)	Gibbs Free Energy (kJ/mol)			
		30 °C	30 °C	60 °C	84 °C
12937.3	452.57	- 7799.96	- 14588.4	- 21376.9	-32238.5

- eggshell and powdered marble. *Journal of Environmental Management*, 166, 589-595.
- [8] Sheth, Y., Dharaskar, S., Khalid, M., & Sonawane, S. (2021). An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: a review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 43, 100951.
- [9] Packialakshmi, S., Anuradha, B., Nagamani, K., Sarala Devi, J., & Sujatha, S. (2023). Treatment of industrial wastewater using coconut shell based activated carbon. *Materials Today: Proceedings*, 81, 1167-1171.
- [10] Akram, M., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Noreen, S., & Sana Sadaf, S. (2017). Biocomposite efficiency for Cr (VI) adsorption: kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 400-411.
- [11] Kučić, D., Simonič, M., & Furač, L. (2017). Batch adsorption of Cr (VI) ions on zeolite and agro industrial waste. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 31, 497-507.
- [12] Mondal, N. K., Samanta, A., Roy, P., & Das, B. (2019). Optimization study of adsorption parameters for removal of Cr (VI) using Magnolia leaf biomass by response surface methodology. *Sustainable Water Resources Management*, 5, 1627-1639.
- [13] Rafiaee, S., Riahi Samani, M., & Toghraie, D. (2020). Removal of hexavalent chromium from aqueous media using pomegranate peels modified by polymeric coatings: effects of various composite synthesis parameters. *Synthetic Metals*, 265, 116416.
- [14] Malek Mohammadi, M. M., & Akhlaghian, F. (2023). Modification of sunflower seeds waste biochar by Mg and its application for Cr (VI) adsorption from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 28, 118-126.
- [15] Akl, M. A., El-Zeny A. S., Hashem, M. A., El-Gharkawy, E. R. H., & Mostafa, A. G. (2023). Flax fiber based semicarbazide biosorbent for removal of Cr (VI) and Alizarin Red S dye from wastewater. *Scientific Reports*, 13, 8267.
- [16] Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D. (2017). "Standard methods for the examination of water and wastewater", 23rd edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- [17] Yang, S., Xiao, X., & Tao, E. (2021). Removing low concentration of Cr (III) from wastewater: using titanium dioxide surface modified montmorillonite as a selective adsorbent. *Inorganic Chemistry Communications*, 125, 108464.
- [18] Li, A. Y., Deng, H., Jiang, Y. H., Ye, C. H., Yu, B. G., Zhou, X. L., & Ma, A. Y. (2020). Superefficient removal of heavy metals from wastewater by Mg-loaded biochars: adsorption characteristics and removal mechanisms. *Langmuir*, 36, 9160-9174.
- دارای سینتیک سریع، ظرفیت جذب بالا، بهای ارزان و بدون اثرات بد برای محیط زیست است و در نهایت مشخص شد که بیوجاذب‌های ارزان قیمت حاصل از ضایعات کشاورزی مانند پوست شلغم، توانایی بالایی در حذف آلاینده‌هایی مانند کروم (VI) دارند. در ادامه این پژوهش، کاربرد بیوجاذب‌ها برای حذف سایر آلاینده‌ها (مواد آلی، فلزات کاتیونی، مواد غیر فلزی) و نمونه‌ پساب‌های حقیقی و انجام آزمایش‌ها در حالت پیوسته توصیه می‌شود.

۵. تشکر و قدردانی

از حمایت‌های مالی دانشگاه کردستان کمال تشکر و سپاسگزاری داریم.

مراجع

- [1] Anjum, A., Mazari, A. S., Hashmi, Z., Jatoi, A. S., Abro, R., Bhutto, A. W., Mubarak, N. M., Dehghani, M. H., Karri, R. R., Mahvi, A. M., & Nasser, S. (2023). A review of novel green adsorbents as a sustainable alternative for the remediation of chromium (VI) from water environments. *Heliyon*, 9, e15575.
- [2] Suganya, E., Saranya, N., Patra, C., Lity Alen Varghese, L. A., & Selvaraju, N. (2019). Biosorption potential of *Gliricidia sepium* leaf powder to sequester hexavalent chromium from synthetic aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103112.
- [3] Espinoza-Sánchez, M. A., Arévalo-Niño, K., Quintero-Zapata, I., Castro-González, I., & Almaguer-Cantú, V. (2019). Cr (VI) adsorption from aqueous solution by fungal bioremediation based using *Rhizopus* sp.. *Journal of Environmental Management*, 251, 109595.
- [4] Akhlaghian, F., & Moradi, S. (2022). Removal of chromium (VI) from synthetic wastewater by using cellulose adsorbent. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21, 35-46, In Persian.
- [5] https://phc.umsu.ac.ir/uploads/9_371_39_1053.pdf, available in 6 September (2023).
- [6] Zhang J., Li, J., Ma, C., Yi, L., Gu, T., & Wang, J. (2021). High-efficiency and energy-saving alternating pulse current electrocoagulation to remove polyvinyl alcohol in wastewater. *RSC Advances*, 11, 40085-40099.
- [7] Elabbas, S., Mandi, L., Berrekhis, F., Pons, M. N., Leclerc, J. P., & Ouazzani, N. (2016). Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials:

- [19] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219.
- [20] Deng, Y., Li, X., Ni, F., Liu, Q., Yang, Y., Wang, M., Ao, T., & Chen, W. (2021). Synthesis of magnesium modified biochar for removing copper, lead and cadmium in single and binary systems from aqueous solutions: adsorption mechanism. *Water*, 13, 599.
- [21] Ahalya, K., Suriyanarayanan, N., & Ranjithkumar, V. (2014). Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nano particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 372, 208-213.
- [22] Ballav, N., Choi, H. J., Mishra, S. B., & Maity, A. (2014). 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, 4085-4093.
- [23] Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H., & Pittman Jr., C. U. (2011). Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 319-333.
- [24] Tefera D. Y., & Prasad A.G. D. (2014). Biosorption of hexavalent chromium using bark of *Cassia spectabilis*. *Science, Technology and Arts Research Journal*, 3, 83-87.
- [25] Parlayici, Ş., & Pehlivan, E. (2019). Comparative study of Cr (VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic. *Journal of Analytical Science and Technology*, 10, 15.