

بررسی کارایی کربن پوسته سبز بادام در حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب مصنوعی

نگین ناصح^۱

بهنام باریک بین^۲

لعبت تقوی^{۳*}

Taghvi_Lobat@yahoo.com

علیرضا حریفی^۴

تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۲۱

چکیده

زمینه و هدف: تخلیه پساب صنایع حاوی کروم شش ظرفیتی به داخل محیط می‌تواند اثرات مضر را برای انواع موجودات زنده به همراه داشته باشد. بنابراین باید با یک روش مؤثر، قبل از تخلیه به محیط از آب‌های آلوده حذف گردد. هدف از این مطالعه، بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب مصنوعی با استفاده از کربن پوسته سبز بادام می‌باشد.

روش تحقیق: در این مطالعه تجربی، حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب مصنوعی با استفاده از کربن پوست سبز بادام منطقه بیرجند، مرکز استان خراسان جنوبی، با تغییر در زمان تماس، غلظت، pH، مقدار جاذب و دما و بر اساس مدل جریان ناپیوسته، انجام گردید. در پایان برای سنجش کروم شش ظرفیتی از اسپکتروفتومتر UV/Vis Spectrometer T80⁺ در طول موج ۵۴۰ نانومتر استفاده شد.

یافته‌ها: با توجه به نتایج به دست آمده، حذف کروم شش ظرفیتی وابستگی زیادی به pH محلول دارد. یافته‌ها نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، زمان تماس و دما، درصد حذف افزایش داشت و به دلیل محل‌های محدود در جاذب، با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: کربن حاصل از سوزاندن پوسته سبز بادام به طور موثری حذف کروم شش ظرفیتی را از فاضلاب صنعتی انجام می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، کروم شش ظرفیتی، جاذب زیستی، جذب سطحی، فاضلاب.

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران. ایران.

۲- دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی، بیرجند.

۳- استادیار، گروه آلودگی‌های محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران* (مسئول مکاتبات).

۴- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران.

Analysis of Application of the Almond Green Hull Derived Carbon in Hexavalent Chromium Removal from Synthetic Wastewater

Negin Nasseh¹

Behnam Barikbin²

Lobat Taghavi^{3*}

[Taghavi Lobat@yahoo.com](mailto:Taghavi_Lobat@yahoo.com)

Alireza Harifi⁴

Abstract

Background and Objective: The discharge of industrial effluents containing hexavalent Chromium into the environment can be very harmful to living things. Therefore, prior to this discharge into the environment, hexavalent Chromium should be removed from contaminated water and especially from wastewaters. This study aimed to analyze the effects of removal of hexavalent Chromium using derived carbon from almond green hulls.

Method: In the present study, derived carbon from almond green hulls of zonal district of South Khorasan (Birjand) were used to remove hexavalent Chromium from Synthetic wastewater while contact time, density, PH, absorbent dosage and temperature were changed. Batch tests were discontinuously performed on Shaker. At the end, to assess hexavalent Chromium, Spectrophotometer UV / VIS Spectrometer T80 at 540 nm wavelength was used.

Findings: The findings of the present study revealed that hexavalent Chromium removal was highly dependent on PH. Most of the results showed high removal at PH=2. Furthermore, it was found that as the absorbent dose, contact time and temperatures were increased, removal percentage would increase as well. Surprisingly it was understood that because of limited space in the absorbents, when the initial hexavalent Chromium density was increased, the removal efficiency was decreased.

Discussion and Conclusion: Derived carbon from almond green hull and derived carbon, does efficiently remove hexavalent Chromium from industrial water wastes.

Keywords: Heavy Metals, Hexavalent Chromium, Bio absorption, Adsorption, Wastewater.

1- Islamic Azad University, Young Researchers and Elite Club, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Public Health, Birjand University of Medical Science

3- Assistant Professor, Department of Environment and Energy, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran* (Corresponding Author).

4- Assistant Professor, Department of Chemistry, Kharazmi University, Tehran.

مقدمه

وجود آب می‌تواند باعث ارتقاء بهداشت در یک محیط و در صورت آلوده بودن موجب بروز انواع بیماری‌ها شود. آلودگی رو به افزایش فاضلاب‌های شهری و صنعتی به ترکیبات سمی، در اثر توسعه و رشد صنایع در طی سال‌های اخیر، مسأله‌ای نگران کننده می‌باشد. یکی از منابع آلاینده مهم، فلزات سنگین هستند که ورود آن‌ها به منابع آبی از راه‌های مختلف، از مشکلات زیست محیطی جدی برای بشر محسوب می‌شود. پایداری فلزات سنگین در محیط زیست و ورودشان به زنجیره غذایی و خاصیت تجمعی آن‌ها باعث بروز اثرات حاد و مزمن در انسان و سایر موجودات زنده می‌گردد (۱). از جمله روش‌های ورود فلزات سنگین به آب‌های طبیعی انحلال سنگ‌ها، مواد معدنی و تخلیه فاضلاب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی می‌باشد. از جمله این ترکیبات سمی و خطرناک می‌توان کروم شش ظرفیتی را نام برد که در غلظت‌های کم نیز برای انسان سمی بوده و باعث عوارض، بیماری‌ها و حتی مرگ می‌شود (۲). کروم شش ظرفیتی جزء فلزات سنگین است که به دلیل سمیت بالا بر سلامتی انسان اثرات سوئی را مانند سرطان پوست، زخم پوست، سوزش بینی، تحرک مخاط دستگاه گوارش، عوارض جانبی در کلیه‌ها، کبد و غیره می‌گذارد (۳). کروم شش ظرفیتی از طریق پساب صنایع وارد سفره‌های آب زیرزمینی شده و باعث بالا رفتن غلظت این فلز سنگین در آب می‌شود (۳ و ۴). بنابراین با توجه به مخاطرات این فلز سنگین در محیط زیست و همچنین در برخی موارد با ارزش بودن بازیافت آن از پساب، روش‌های مختلفی از جمله فرایندهای ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، اولترافیلتراسیون و تبادل یونی برای حذف و یا بازیافت کروم توسط محققان مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. این فرایندها اغلب هزینه‌بر بوده و راهبری آن‌ها نیاز به نیروی متخصص دارد. همچنین معایبی مانند تولید لجن و هیدروکسیدهای فلزی را نیز در بردارند که مدیریت از بین بردن این مواد، به نوبه خود هزینه‌های زیادی را برای استفاده کنندگان در پی خواهد داشت.

در سال‌های اخیر، عملکرد روش زیستی گیاه پالایی جهت کاهش آلودگی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اگرچه می‌توان برای روش مذکور نیز معایبی از قبیل زمان‌بر بودن و سخت بودن احیای گیاه برای جذب زیستی را در نظر گرفت. وجود چنین مشکلاتی محققان را بر آن داشته که به دنبال روش‌های جدید در این زمینه باشند. تحقیقات زیادی برای کاربرد و استفاده از روش‌هایی که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه باشند از قبیل استفاده از ضایعات کشاورزی صورت گرفته است (۴ و ۵).

جذب آلاینده‌ها، یک فرآیند بسیار مؤثر و دارای کاربردهای متنوعی است و امروزه به عنوان یک روش اقتصادی و کارا برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی محسوب می‌شود. این روش در مقایسه با روش‌های شیمیایی حداکثر ۷۰٪ در حذف فلزات سنگین مؤثر است، اما آن‌چه این روش را نسبت به سایر روش‌ها برتری می‌دهد، قابلیت انعطاف، ارزان و در دسترس بودن، سازگاری با محیط زیست، احیا و استفاده مجدد و سرعت و قدرت جذب بالای آن‌هاست. به‌طور کلی جذب سطحی، فرایند تجمع مواد در فصل مشترک بین دو فاز است. در جذب سطحی از مواد مختلفی مانند کربن فعال گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت، خاک چینی و ... استفاده می‌شود. کربن فعال یکی از موثرترین موادی است که برای حذف کروم شش ظرفیتی کاربرد دارد و از آن‌جا که احیای آن هزینه‌بر و گران است، همواره محققان به دنبال جاذب‌های جدید در این زمینه بوده‌اند (۶). لذا هدف کاربردی از اجرای این طرح، استفاده از مواد و ترکیبات ارزان قیمت از جمله ضایعات پوسته سبز بادام است که به علت حذف سریع و قابل توجه بیش‌تر فلزات سنگین، کاربرد زیادی پیدا کرده‌اند.

تاکنون تحقیقات بسیاری در خصوص حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، در ایران و سایر کشورهای دنیا انجام شده است. به عنوان مثال در پژوهشی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از روزنامه انجام شد. یافته‌ها حاکی از آن است که بالاترین حذف فلز در 50 mg/L اتفاق افتاد و

کادمیوم و کروم توسط میان‌بر نارنج ۹ می‌باشد (۱۰). هم‌چنین محمدخواه و همکاران نیز در مطالعه‌ای اقدام به حذف کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از جاذب پوسته برنج نمودند. آن‌ها نیز به این نتیجه رسیدند که میزان حذف به‌میزان زیادی وابسته به pH است و $pH=2$ را بهینه اعلام کردند (۱۱).

بادام یکی از گیاهان بومی استان خراسان جنوبی است که در مناطق مختلف آن یافت و به عنوان محصول تجاری و اقتصادی منطقه محسوب می‌شود. کشاورزان این منطقه پس از برداشت میوه از درخت، پوسته سبز آن را جدا می‌نمایند و به صورت ضایعات بلااستفاده در محیط رها می‌سازند که این امر، علاوه بر آلودگی، بر هم زننده زیبایی محیط زیست نیز می‌باشد.

در تحقیق حاضر با استفاده از جاذب زیستی کربن پوسته سبز بادام منطقه بیرجند، مرکز استان خراسان جنوبی، تاثیر تعدادی از عوامل اثر گذار بر فرآیند جذب یعنی pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه فلز در محلول، زمان تماس و دما برای حذف یون‌های کروم شش‌ظرفیتی از فاضلاب مصنوعی مورد آزمایش قرار گرفت و ضمن یافتن مقادیر بهینه برای عوامل مذکور، اثر نوع جاذب با تعیین تصاویر FTIR، EDX و SEM در میزان حذف کروم شش‌ظرفیتی بررسی شد. این مطالعه در نیم سال اول ۹۱-۹۲ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بیرجند انجام گردید.

ظرفیت حذف بالای یون کروم در ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در ۵ ساعت رخ داد (۷). پس از آن، تحقیقی با عنوان مطالعات تعادلی و حرکتی حذف یون کروم (VI) ظرفیتی توسط پوست بادام زمینی به شکل یک رویکرد سبز به انجام رسید. در این تحقیق، تأثیرات pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی، سرعت اختلاط و مدت زمان تماس بررسی شد. نتایج نشان داد، حذف یون‌های فلزی به خاصیت فیزیکی- شیمیایی جاذب و غلظت جاذب وابسته بود. بالاترین حذف در $pH=2$ صورت گرفت (۸). در همین سال با استفاده از پودر میوه‌های کاج سوزنی اقدام به حذف کروم از محلول‌های آبی شد. نتایج این مطالعه، نشان داد فرآیند جذب به مقدار زیادی تحت تأثیر pH نهایی محلول است و به نحو مؤثری از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند (۹). ززولی و همکاران مطالعه‌ای در زمینه کاربرد مواد زاید کشاورزی پوست مرکبات در حذف کادمیوم و کروم از محلول‌های آبی انجام دادند. در این تحقیق پوست میان‌بر پرتقال و نارنج به‌عنوان جاذب در حذف کروم و کادمیوم از محلول‌های آبی بررسی گردید. آزمایشات از نظر غلظت فلزات سنگین، غلظت جاذب، pH و زمان در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حداکثر میزان حذف کادمیوم و کروم توسط پوست میان‌بر پرتقال و نارنج اصلاح‌شده بیش از ۶۴/۹۹٪ است. pH بهینه برای حذف کادمیوم و کروم توسط جاذب پوست پرتقال اصلاح‌شده به‌ترتیب ۹ و ۵/۸ و برای جذب

جدول ۱- آمار بادام در سال ۱۳۹۱ در شهرستان بیرجند (۱۲)

Chart 1- Almond production rate in Birjand (2012)

تولید (تن)	کل (هکتار)	بارور (هکتار)	نهال (هکتار)	
۹۶۹	۷۵۰	۷۰۰	۵۰	آبی
۱۱۶۵	۲۴۰۰	۲۲۰۲	۱۹۸	دیم
۲۱۳۴	۳۱۵۰	۲۲۹۲	۲۴۸	جمع

ضایعات پوسته سبز است. هم‌چنین در این مطالعه مشاهده شد که وزن پوسته سبز بادام پس از کربن شدن ۲۳٪ کاهش می‌یابد. این امر به دلیل تبخیر آب و از بین رفتن مواد آلی موجود در پوسته در دمای کوره می‌باشد.

بر اساس محاسبات و توزین‌های بسیار، مشخص شد که پوسته سبز، حدود ۴۸٪ وزن یک بادام برداشت شده از درخت را تشکیل می‌دهد. بنابراین با توجه به جدول فوق، از ۲۱۳۴ تن بادام تولیدی در جامعه آماری مورد مطالعه، ۱۰۲۴ تن آن

روش بررسی

الف) آماده سازی جاذب

در فصل برداشت میوه بادام از درخت، پوسته های سبز آن از منطقه بیرجند جمع آوری شدند و بعد از شست و شو با آب مقطر در دمای اتاق به حدی که رطوبت آن ها کاملاً گرفته شود، به مدت چند روز خشک شدند. پس از این مرحله پوسته ها پیش سوزی و سپس در کوره با مدل F6000FurnaceUSA ساخت کشور آمریکا در درجه حرارت ۷۰۰ درجه سانتی گراد سوخته شدند. در پایان پوسته های سوخته شده خرد و از سرند شماره ۱۰ گذرانده و جهت استفاده در ظرف مخصوص نگهداری شدند.

مورفولوژی و ساختار جاذب، گروه های عاملی موجود بر روی سطح جاذب و نقش آن ها در جذب کروم شش ظرفیتی به طور هم زمان مورد بررسی قرار گرفت.

ب) روش آزمایش

این مطالعه تجربی به صورت ناپیوسته در ارلن هایی به حجم ۱۰۰ cc بر روی شیکر انجام گرفت. ابتدا طبق راهنمای کتاب استاندارد متد جهت انجام آزمایشات آب و فاضلاب (۱۳)، برای تهیه غلظت های مختلف کروم شش ظرفیتی از محلول استوک (Stock) ۱۰۰۰ mg/L تهیه شده از دی کرومات پتاسیم ۹۵٪، استفاده شد.

کلیه آزمایشات جذب به جز مرحله بررسی تاثیر تغییرات دما بر میزان درصد حذف، در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ انجام گردید و pH محلول توسط pH متر (pH-meter 765) ساخت شرکت Calimatic (آلمان) و با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال HCL و NaOH تنظیم گردید. در هر مرحله مقدار دقیق و مشخصی از جاذب به نمونه ها اضافه شده و توسط دستگاه شیکر (مدل KS260 ساخت شرکت IK آلمان) با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه در مدت زمان مشخص مخلوط گردید. پس از زمان تماس تعیین شده برای آن مرحله از آزمایش، نمونه از روی شیکر برداشته و از کاغذ صافی ۱۲۵mm (Filter Papers Watman 42) عبور داده شد. نمونه صاف

شده جهت سنجش مقدار کروم شش ظرفیتی باقی مانده مورد استفاده قرار گرفت.

اثر پارامترهای مختلف، pH اولیه محلول با دامنه ۱۰-۲ (۱۰-۸-۶-۴-۲)، مقدار جاذب ۲۴-۲ گرم بر لیتر (۲۴-۱۶-۸-۴-۲)، غلظت ۱۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (۱۰۰-۸۰-۶۰-۴۰-۲۰)، زمان اختلاط ۶۰-۱ دقیقه (۶۰-۴۵-۳۰-۱۵-۳-۲-۱) و دمای ۵-۵۰ درجه سانتی گراد (۵۰-۴۰-۲۰-۱۰-۵) با استفاده از دستگاه شیکر انکوباتور (مدل Aerotron، ساخت شرکت INFORS سوییس)، مورد بررسی قرار گرفت. برای اطمینان از صحت نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین آن ها، گزارش گردید. ضمناً میزان درصد حذف کروم شش ظرفیتی (R%) و ظرفیت تعادلی جاذب (qe) با توجه به تغییرات میزان جاذب و غلظت کروم به صورت زیر محاسبه و مورد بررسی قرار گرفت.

$$q_e = \frac{V}{M} \times (C_{in} - C_{out}) \quad \text{رابطه (۱)}$$

qe: ظرفیت تعادلی جاذب بر حسب mg/g

V: حجم محلول بر حسب lit

M: جرم جاذب بر حسب gr

C_{in} و C_{out} به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی mg/L

$$\%R = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

C_{in} و C_{out} به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی mg/L

روش آنالیز

در این آزمایش برای سنجش کروم شش ظرفیتی، از روش رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis Spectrometer T80⁺ در طول موج ۵۴۰ nm استفاده گردید (13). تمام مواد به کار گرفته شده در این آزمایش محصول شرکت مرک آلمان بود و تجزیه و تحلیل داده ها توسط نرم افزار Excel انجام شد.

یافته‌ها

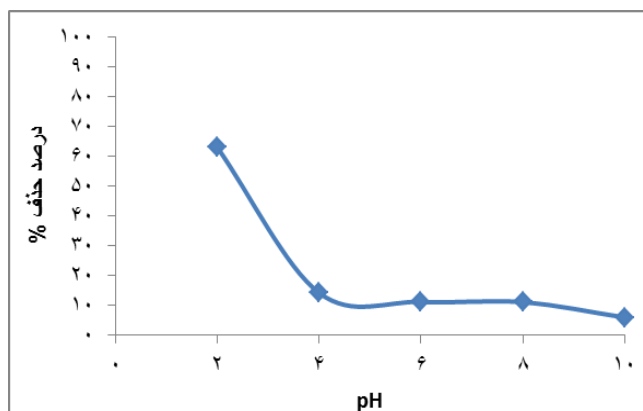
اثر pH

یافت، به‌طوری که راندمان حذف از ۶۳/۱۳ به ۶/۰۶ درصد

رسید. (نمودار ۱).

pH محلول اثر مشخصی را در جذب کروم شش ظرفیتی نشان

داد. با افزایش pH، جذب کروم به طور چشم‌گیری کاهش



نمودار ۱- اثر pH محلول در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

(مقدار جاذب: ۸ gr/L، غلظت اولیه کروم: ۲۰ mg/L، زمان تماس: ۶۰ min، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰ rpm)

Diagram 1- The effect of solution pH on the removal efficiency of Cr(VI)

(Absorbent dose: 8 g/lit; the initial concentration of chromium: 20 mg/lit; contact time: 60 min; temperature: 25 °C; stirring speed: 300 rpm)

اثر مقدار جاذب

حذف در کربن جاذب زیستی پوسته سبز بادام، ابتدا افزایش و

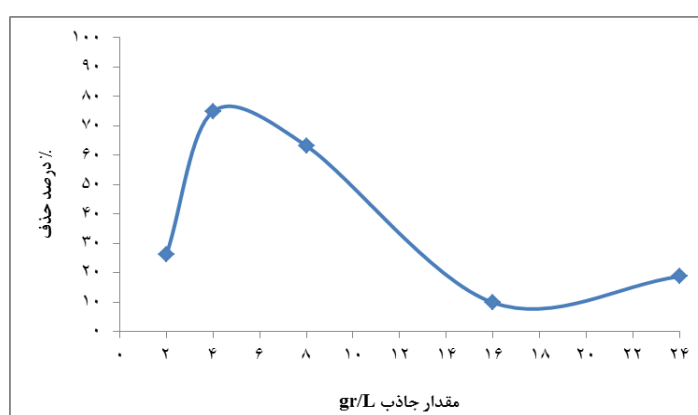
سپس کاهش یافته است. مقدار بهینه برای کربن حاصل از

سوزاندن جاذب زیستی ۴ gr/L تعیین گردید.

نمودار ۲، اثر مقدار جاذب بر روی کارایی حذف کروم شش

ظرفیتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار مشخص

است، با افزایش مقدار جاذب از ۲ gr/L به ۲۴ gr/L کارایی

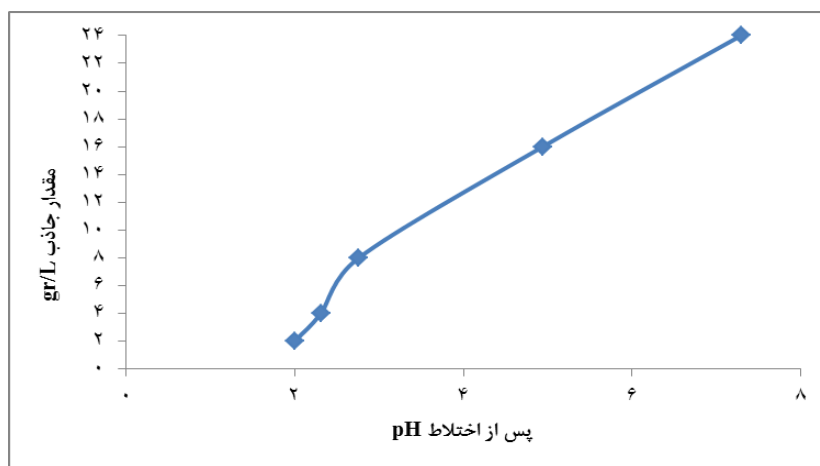


نمودار ۲- اثر مقدار جاذب در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

(pH=۲، غلظت اولیه کروم: ۲۰ mg/L، زمان تماس: ۶۰ min، دما: ۲۵°C، سرعت اختلاط: ۳۰۰ rpm)

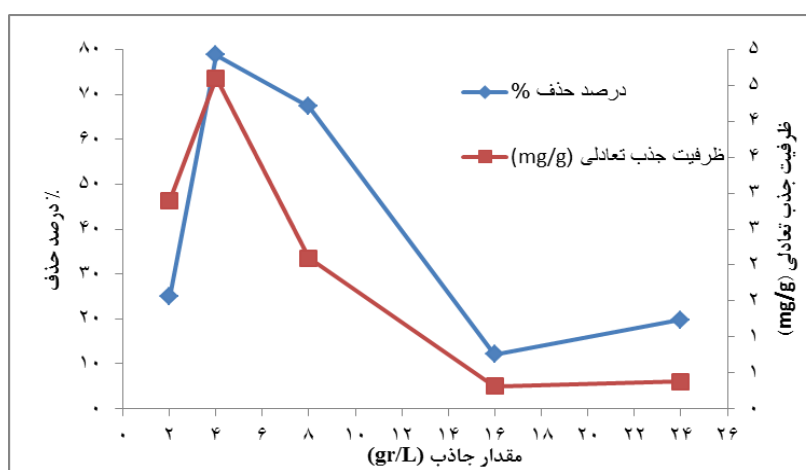
Graph (2): The effect of the adsorbent dose on the removal of Cr(VI)

(pH= 2; the initial concentration of chromium: 20 mg/lit; contact time: 60 min; temperature: 25 °C ; stirring speed: 300 rpm)



نمودار ۳- تغییرات pH، در اثر افزایش مقدار جاذب کربنی

Diagram 3- Changes in pH with increase in the dose of biosorbent ash



نمودار ۴- مقایسه اثر تغییرات مقدار جاذب و ظرفیت جذب تعادلی بر حذف کروم شش ظرفیتی

(pH=2، غلظت اولیه کروم: 20 mg/L، زمان تماس: 60 min، دما: 25°C، سرعت اختلاط: 300 rpm)

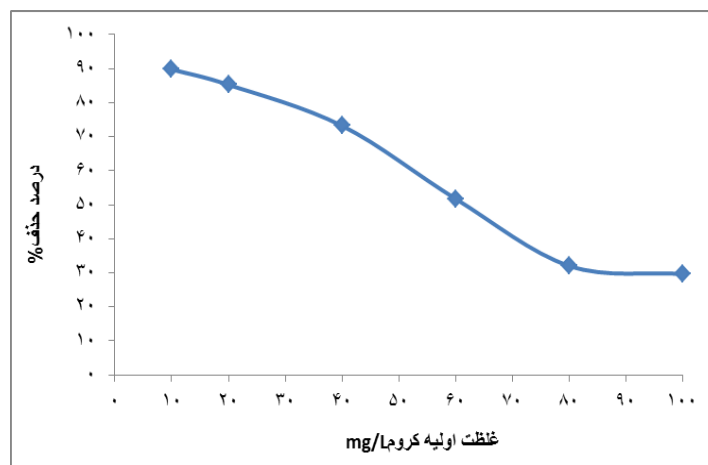
Diagram 4- The comparison of the effect of changes of adsorption equilibrium capacity and adsorbent dose on the removal of Cr(VI).

(pH: 2, the initial concentration of chromium: 20 mg/lit; contact time: 60 min; temperature: 25 °C ; stirring speed: 300 rpm)

اثر غلظت اولیه کروم

۱۰ mg/L به ۱۰۰ mg/L کارایی حذف در کربن حاصل از این جاذب زیستی، از ۸۹/۷۸ به ۲۹/۶۴ درصد کاهش یافت.

با توجه به نمودار (۵)، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی کاهش می‌یابد، به‌طوری که با افزایش غلظت از



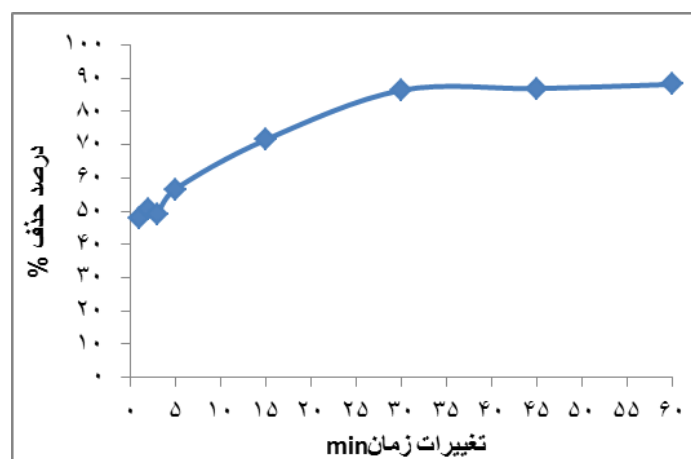
نمودار ۵- اثر غلظت اولیه کروم در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

(pH=2 ، مقدار جاذب: 4 gr/L ، زمان تماس: 60 min ، دما: 25°C ، سرعت اختلاط: 300 rpm)

Diagram 5- The effect of the initial concentration of chromium on the removal efficiency of Cr(VI).
(pH=2; adsorbent dose: 4 g/lit; contact time: 60 min; temperature: 25 °C stirring speed: 300 rpm)

اثر زمان تماس

همان گونه که در نمودار ۶، مشاهده می شود، با افزایش زمان تماس از ۱ دقیقه به ۶۰ دقیقه، کارایی حذف کروم شش ظرفیتی از ۴۷/۸۶ به ۸۸/۱۸ درصد رسید.



نمودار ۶- اثر زمان تماس در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

(pH=2 ، مقدار جاذب: 4 gr/L ، غلظت اولیه کروم: 20 mg/L ، دما: 25°C ، سرعت اختلاط: 300 rpm)

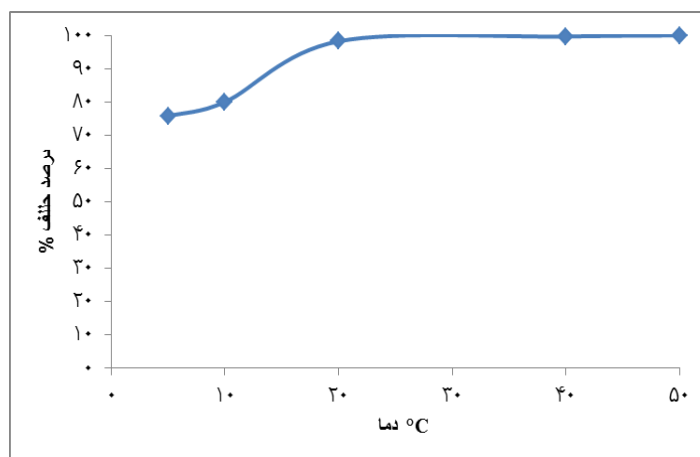
Diagram 6- The effect of contact time on the removal efficiency of Cr(VI).
(pH=2; adsorbent dose: 4 g/l; the initial concentration of chromium: 20 gr/lit; temperature: 25 °C; stirring speed: 300 rpm)

اثر دما

نمودار (۷) نشان دهنده افزایش راندمان حذف کروم شش

ظرفیتی از ۷۵/۷۱ به ۱۰۰ درصد با افزایش دما از ۵-۵۰ درجه

سانتی گراد است.



نمودار ۷- اثر دما در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

($\text{pH}=2$ ، مقدار جاذب: ۴ gr/L، غلظت اولیه کروم: ۲۰ mg/L، زمان تماس: ۶۰ min، سرعت اختلاط: ۳۰۰ rpm)

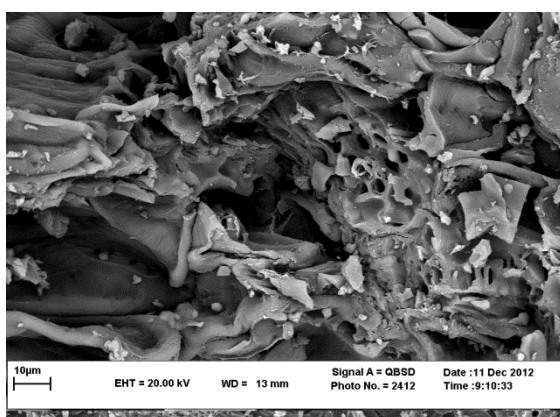
Diagram 7- The effect of temperature on the removal efficiency of Cr(VI)

($\text{pH}=2$; absorbent dose: 4 g/lit, the initial concentration of chromium: 20 mg/lit; contact time: 60 min; stirring speed: 300 rpm)

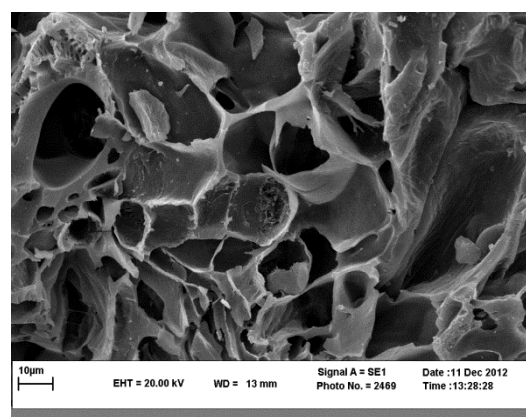
اثر جنس جاذب

اشکال (۱، ۲ و ۳)، تصاویر SEM، EDX و FTIR کربن

حاصل از پوسته سبز بادام منطقه را نشان می‌دهد.



(ب)



(الف)

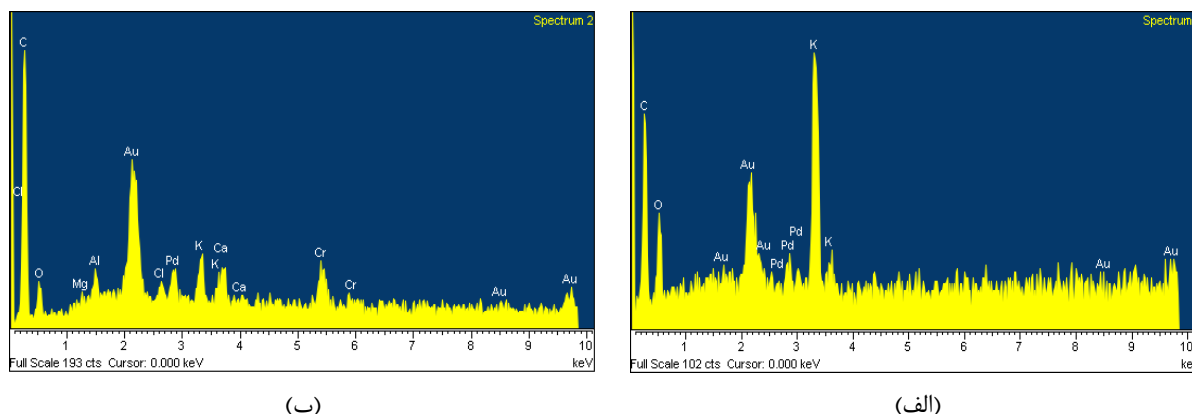
شکل ۱- میکروگراف گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی در بزرگ‌نمایی ۲/۵ kx از کربن پوسته سبز بادام منطقه

(الف): قبل از تماس با کروم (ب): بعد از تماس با کروم

Fig 1- Micrograph of the almond green hull biosorbent ash using a Scanning Electron Microscope (SEM).

(A) biosorbent ash before contact with chromium at 2.5 kx magnification

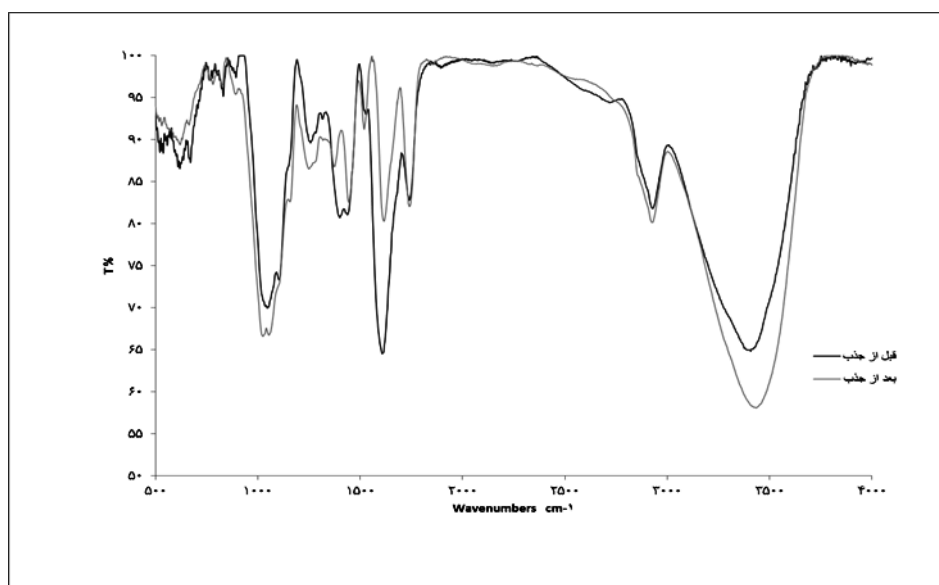
(B) biosorbent ash after contact with chromium at 2.5 kx magnification



شکل ۲- تصویر EDX از جاذب مورد نظر

(الف): قبل از تماس با کروم (ب) بعد از تماس با کروم

Fig 2- EDX photo of almond green hull biosorbent ash
(A) biosorbent ash after contact with chromium
(B) biosorbent ash, before contact with chromium



شکل ۳- تصویر FTIR به دست آمده از جاذب (قبل و بعد از جذب)

Fig 3- FTIR photo of almond green hull biosorbent ash
(after and before contact with chromium)

ماده جذب‌شونده نیز تأثیر خواهد داشت. به عبارت دیگر در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب تمایل آن برای جذب آنیون‌ها افزایش یافته و جذب الکترواستاتیک اتفاق خواهد افتاد. لذا pH محلول هم روی شارژ سطح جاذب و هم روی شارژ گونه کروم تأثیر می‌گذارد و این شرایط کنترل‌کننده جذب کروم است.

در تحقیق انجام‌شده بر روی حذف کروم شش ظرفیتی، مشخص شد که pH محلول تأثیر بسیاری بر میزان جذب یون مذکور دارد، به طوری که در اغلب موارد با افزایش pH (در محدوده خنثی تا قلیایی) میزان جذب یون محلول کروم به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد (۱۴-۱۶). تغییرات pH بر روی جذب کروم مؤثر می‌باشد، زیرا تعیین‌کننده نوع گونه یونی کروم و شارژ سطح جاذب است. این وضعیت بر واکنش بین جاذب و

مقدار جاذب کربنی میزان pH افزایش یافته و در نتیجه درصد حذف کاهش می‌یابد (نمودار ۳). این تغییر را می‌توان این گونه توجیه نمود که در اثر گرمای کوره برای کربن نمودن جاذب‌ها، برخی از پیوندهای گروه‌های عاملی بازی سست شده و در حین اختلاط با محلول کروم به مدت یک ساعت، این پیوندها شکسته می‌شوند و عامل‌های بازی بر عامل‌های اسیدی محلول غلبه می‌نمایند، بنابراین pH محلول بازی می‌شود و درصد حذف کاهش می‌یابد.

برخی از محققان در سال‌های مختلف نیز به نتایج مشابه در این زمینه رسیدند (۲۳-۲۱ و ۳). در این آزمایش با در نظر گرفتن مقادیر ثابتی برای سایر پارامترها، یافتن مقداری از جاذب که راندمان جذب فلز در آن بیشینه باشد مد نظر بوده است. نتایج حاصل در این تحقیق با نتایج سلوی و همکاران بر روی جذب کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بر روی کربن فعال نیز مطابقت دارد (۲۴). صحرانورد و همکاران نیز در تحقیقی با استفاده از پوست سبز بادام جهت حذف یون کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی، به این نتیجه رسیدند که در ۴ g/L غلظت جاذب حداکثر جذب رخ می‌دهد (۲۵).

درصد حذف، با افزایش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی در محلول کاهش می‌یابد. دلیل این امر این است که جاذب‌ها دارای یک تعداد محل‌های فعال محدودی هستند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند. با کاهش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی در محلول، مقدار یون‌های فلزی موجود در آن کاهش می‌یابد، بنابراین درصد بالایی از یون‌ها جذب جاذب می‌شوند (۲۶). در غلظت‌های پایین به دلیل این‌که عامل محدودکننده جذب، غلظت محلول می‌باشد، ظرفیت جذب جاذب نقش کمی در کارایی حذف کروم داشته و بالعکس واحد جرم جاذب در جذب کروم در غلظت‌های بالاتر نقش مهم‌تری دارد. این ممکن است به دلیل افزایش تعداد یون‌های کروم شش‌ظرفیتی برای اتصال سایت‌های موجود در سطح جاذب باشد.

در تحقیقات انجام‌گرفته بر روی جذب یون‌های محلول فلزات سنگین توسط جاذب‌های مختلف، اغلب تأثیر غلظت اولیه

حال در خصوص کروم شش‌ظرفیتی فرم غالب در $pH=2$ و کم‌تر از آن به صورت $HCrO_4^-$ و $Cr_2O_7^{2-}$ است و جزء عمده آن $HCrO_4^-$ می‌باشد که به علت پایین بودن انرژی آزاد آن، به خوبی جذب می‌شود. از سوی دیگر در pH بالا شارژ سطح جاذب منفی می‌شود و لذا تمایل به جذب آنیون‌های مورد نظر از طریق فرآیند الکترواستاتیک کاهش می‌یابد (۱۷). با توجه به افزایش جذب در pHهای کم و استفاده از نمک دی‌کرومات پتاسیم، یون‌های کروم به صورت $Cr_2O_7^{2-}$ و $HCrO_4^-$ در محیط وجود دارند. بنابراین، می‌توان کاهش جذب با افزایش pH را این گونه بیان کرد که در pHهای پایین به علت کم بودن غلظت یون‌های OH^- در محیط، گروه‌های OH^- بر روی جاذب بر اساس اصل لوشاتلیه تمایل دارند که به طرف محیط حرکت کنند، لذا گروه‌های مثبتی بر روی جاذب به وجود می‌آید که سبب جذب می‌گردد و با افزایش مقدار pH غلظت گروه‌های OH^- در محیط افزایش می‌یابد و گروه‌های OH^- بر روی جاذب هیچ تمایلی برای آزاد شدن ندارند. لذا مکان‌های مثبت کم‌تری به وجود آمده و در نتیجه عمل جذب به مقدار کم‌تری انجام می‌پذیرد.

در تحقیقی، با استفاده از ضایعات کشاورزی (ضایعات ذرت) اقدام به حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی شد. نتایج نشان داد حداکثر جذب در $pH=2$ رخ می‌دهد (۱۸). پژوهش دیگری نیز، بر روی حذف کروم به وسیله نانوذرات انجام شد و بر اهمیت pH محیط بر راندمان حذف کروم تأکید گردید (۱۹).

شیرزادسببانی و همکاران با استفاده از جذب بر روی رزین آنیونی بازی قوی، اقدام به حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط‌های آبی نمودند. نتایج نشان داد که کارایی حذف کروم شش‌ظرفیتی با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کارایی حذف را از ۹۳/۵۶ به ۶۹/۱۲ درصد کاهش می‌دهد (۲۰).

همان گونه که در نمودار (۲) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب کربنی، درصد حذف ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. پس از چندین بار تکرار آزمایشات مشخص گردید که با افزایش

فلزات سنگین بر میزان جذب این یون‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

در بیش‌تر موارد نتیجه مطالعات و بررسی‌های مذکور این بوده است که با افزایش غلظت فلزات سنگین در محلول راندمان حذف آن‌ها کاهش می‌یابد (۲۱).

Babel و همکاران، بر روی شرایط بهینه حذف مطالعه کردند و به این نتیجه دست یافتند (۲۷). نتایج حاضر با تحقیقات Song wang که بر روی حذف کروم با استفاده از پوست گردو انجام شد نیز کاملاً مطابقت دارد (۱۵). همچنین در مطالعه‌ای که Karthikeyan و همکاران، بر روی جذب کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بر روی کربن فعال تهیه‌شده از خاک اره انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت کروم شش‌ظرفیتی راندمان حذف کاهش می‌یابد (۲۸).

در نمودار (۶)، به وضوح مشخص است که جذب در دقایق اول سریع بوده و یک شیب تند دارد که این روند مربوط به جذب فیزیکی می‌باشد، سپس شیب کمی ملایم‌تر می‌شود که آن هم به دلیل مقاومت در برابر نفوذ است، به‌طوری‌که پس از مدتی که سایت‌های خالی توسط یون‌های فلز اشغال گردید، نیروهای دافعه‌ای میان بالک سیال و مولکول‌های جذب‌شونده ایجاد می‌شود و مقدار جذب کاهش می‌یابد (۲۹ و ۳۰). در نهایت جذب به حالت اشباع می‌رسد که از این لحظه به بعد، با افزایش زمان میزان جذب افزایش نمی‌یابد این زمان، زمان تعادل بوده و میزان جذب پس از آن ثابت می‌باشد و یا اندکی کاهش می‌یابد که این کاهش جذب ممکن است به علت واجذب باشد (۳۱ و ۳۲).

T.Altun و همکاران استفاده از پوست گردوی اصلاح‌شده با اسیدسیتریک را برای حذف کروم شش‌ظرفیتی پیشنهاد و زمان تماس (۲۴۰-۱۰ دقیقه) را بررسی نمودند. آن‌ها دریافتند که با افزایش زمان تماس درصد حذف افزایش چشم‌گیری دارد (۳۳). موسوی و همکاران مطالعه‌ای با عنوان جذب زیستی کروم شش‌ظرفیتی از فاضلاب صنعتی با استفاده از ضایعات پوست پسته انجام دادند. در این مطالعه زمان تماس ۶۰-۱ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت و نهایتاً در زمان ۶۰ دقیقه بهترین حذف

اتفاق افتاد (۳). پس از آن، حذف زیستی کروم شش‌ظرفیتی به کمک برگ ریخت طبیعی جنگل‌های درخت سپیدار انجام و زمان ۱۵۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای تعادل مشخص شد (۳۴). S.K.Sharma و همکاران سنتتیک تعادل جذب کروم بر روی زئولیت NaX را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که کروم در زمان ماند ۶۰ دقیقه به میزان ۵۰٪ حذف گردید (۳۵). در مطالعه‌ای دیگر پارامترهای اصلی مؤثر بر فرآیند جذب کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی به‌وسیله کربن فعال تجاری (GAC) بررسی شد. نتایج نشان داد که حداکثر جذب کروم بین pH ۱ تا ۳ بعد از ۲ ساعت زمان اختلاط به‌دست می‌آید (۳۶). تقی‌زاده و همکاران نیز تحقیقی با عنوان بررسی حذف کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از دانه گرانولی اسپند از فاضلاب سنتتیک را انجام دادند و اعلام کردند که با افزایش زمان تماس و سرعت اختلاط راندمان حذف افزایش می‌یابد (۳۷). خواهشی و سعیدی نیز کاربرد پودر آهن صفر ظرفیتی در پاک‌سازی آب‌های آلوده به کروم و نیترات را ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که پس از ۱۸۰ دقیقه واکنش، حداکثر درصد حذف ۹۵/۷ درصد برای نیترات و ۹۹/۹ درصد برای کروم قابل دست‌یابی است (۳۸).

با افزایش دما میزان درصد حذف نیز افزایش چشم‌گیری می‌یابد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، از دمای ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد جهش قابل توجهی در درصد حذف کروم شش‌ظرفیتی وجود دارد و از دمای ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد با یک شیب ملایم میزان حذف افزایش می‌یابد. در طی مطالعات بسیاری که در این خصوص انجام گرفته است، مشخص شد که فرایند جذب سطحی، یک فرایند گرماگیر است. بنابراین می‌توان دلیل افزایش درصد حذف در این قسمت را افزایش سرعت واکنش جذب به علت گرماگیر بودن این فرایند دانست. مطالعات بسیاری در این باره صورت گرفته و نتایج مشابهی با نتایج این تحقیق به‌دست آمده است.

موسوی و همکاران مطالعه‌ای با عنوان جذب زیستی کروم شش‌ظرفیتی از فاضلاب صنعتی با استفاده از ضایعات پوست پسته را انجام دادند. نتایج نشان داد که با افزایش دما از ۴۰-۵ درجه

جزیی از عناصر موجود در کربن پوسته سبز بادام منطقه شده است.

همان‌طور که در شکل (۳) ملاحظه می‌گردد، دو گروه عاملی با طول موج های ۱۴۰۰ و ۱۶۳۱ یعنی به‌ترتیب دوگروه کربونیل و ازتی (N-H) مسوولیت حذف کروم ۶ ظرفیتی را در کربن پوسته سبز منطقه بیرجند به عهده داشته‌اند. با مقایسه FTIR جاذب قبل از استفاده و بعد از استفاده، مشاهده شد که پیک-های مربوط به گروه‌های عاملی موجود بر روی کربن پوسته سبز بادام منطقه، پس از استفاده جاذب، کاهش چشم‌گیری داشته‌اند که این امر بیان‌گر واکنش بین گروه‌های عاملی و کروم موجود در محلول می‌باشد و نقش واکنش‌های شیمیایی در عمل جاذب را نشان می‌دهد.

در این مطالعه امکان‌سنجی استفاده از کربن جاذب زیستی پوسته سبز بادام شهرستان بیرجند، مرکز استان خراسان جنوبی با دانه‌بندی ۱۰ به‌عنوان یک جاذب کم‌هزینه و قابل دسترس نسبت به سایر روش‌های شیمیایی، جهت حذف کروم شش‌ظرفیتی از فاضلاب مصنوعی بررسی شد. فرایند جاذب حدوداً پس از ۳۰ دقیقه به حالت تعادل رسید و از آن زمان به بعد با افزایش کمی رو به رو بود، به طوری که در ۶۰ دقیقه به نهایت خود رسید. میزان جاذب کروم شش‌ظرفیتی شدیداً وابسته به pH محلول بوده و نتیجه حاصل، حاکی از آن است که بالاترین درصد حذف کروم در pH برابر ۲ بوده است. این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در pH پایین، میزان یون‌های H^+ اطراف جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه، نزدیک‌شدن یون‌های $Cr_2O_7^{2-}$ به سمت جاذب افزایش و میزان جاذب بیش‌تر می‌شود. با افزایش غلظت کروم شش‌ظرفیتی در محلول، میزان جاذب کاهش یافت. این پدیده ناشی از کاهش مکان‌های موجود برای جاذب بر روی سطح جاذب است که منجر به کاهش درصد حذف کروم می‌شود. ضمناً مشخص گردید که با افزایش مقدار جاذب میزان درصد حذف افزایش می‌یابد که این امر ناشی از در دسترس بودن سطح بیش‌تری از جاذب و افزایش برخوردهای مؤثر بین یون‌های کروم و جاذب

سانتی‌گرا، میزان جاذب کروم افزایش پیدا کرده است (۳). Murat Dundar و همکاران حذف زیستی کروم شش ظرفیتی را به کمک برگ ریخت طبیعی جنگل‌های درخت سپیدار انجام دادند. در این مطالعه، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گرا و زمان ۱۵۰ دقیقه به‌عنوان دما و زمان بهینه برای تعادل مشخص شد (۳۴). S.K.Sharma و همکاران سنتتیک تعادل جاذب کروم بر روی ژئولیت Nax را مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه، میزان جاذب کروم در دو دمای 20 ± 1 و 30 ± 1 درجه سانتی‌گرا بررسی شد که درصد حذف کروم در دمای 30 ± 1 افزایش داشت (۳۵). در تحقیقی دیگر، حذف کروم از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب‌های طبیعی خاک اره و کنگر انجام و نتیجه مشابه با نتیجه این تحقیق حاصل شد (۳۹). هم‌چنین با استفاده از ضایعات کشاورزی نیز اقدام به حذف کروم از محلول‌های آبی شد. نتایج نشان داد افزایش دما، کاهش غلظت اولیه، افزایش مقدار جاذب و کاهش اندازه ذرات سبب افزایش جاذب گردید (۴۰).

نیک‌آذر و نیروبخش نیز با استفاده از کربن تهیه‌شده از ضایعات کشاورزی (سبوس برنج، سبوس گندم و کاه) فلزات سنگین کادمیم، سرب و کروم را از محلول‌های آبی حذف کردند. آزمایش‌ها نشان دادند که جاذب فلزات فوق با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند و این مغایر با نتیجه این تحقیق می‌باشد (۴۱).

شکل (۱)، یک میکروگراف در بزرگ‌نمایی $2500 \times$ از کربن جاذب زیستی پوسته سبز بادام منطقه در شرایط متفاوت قبل و بعد از تماس با کروم، توسط SEM می‌باشد. با توجه به این شکل، مشخص می‌شود که سطح جاذب، دارای خلل و فرج عمقی است و کروم کاملاً بر روی آن نشسته است. شکل (۲)، تصویر EDX*** از این جاذب مورد نظر است که عناصر موجود را قبل و بعد از تماس با کروم شش‌ظرفیتی نشان می‌دهد. با توجه به این تصویر، کروم پس از تماس با جاذب، جذب شده و

*** - Energy dispersive x-ray microanalysis

7. Ismael, Acosta., Rodriguez, Erika., Ledezma, Tristan., Juan, F., Cardenes. Gonzalez., Maria. De. 2012. Hexavalent chromium Removal from aqueous solution by Newspaper. International Journal of Applied science and Technology, Vol: 2, P. 49
8. Garima, Mahajan., Dhiraj. Sud. 2011. Kinetics and Equilibrium studies of Cr (VI) metal ion remediation by Arachis Hypoges Shells: A Green Approach. Journal of Bioresearch Technology, Vol: 6, pp. 3324-3338
9. Hajmohammadi, M., Salary, N., Biparva, P. 2011. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using pine needles powder as biosorbent. Applied Sciences in Environmental Sanitation. Vol: 6, pp. 1-13.
۱۰. ززولی. محمدعلی، ابراهیمی. پونه و باقری اردبیلیانی. مریم، ۱۳۹۱، کاربرد مواد زائد کشاورزی پوست مرکبات در حذف کروم و کادمیوم از محلول‌های آبی، ششمین همایش ملی و اولین همایش بین‌المللی مدیریت پسماند ایران، مشهد.
۱۱. محمدخواه. علی، میرعبدالعظیمی. محدثه، انصاری. رضا و زنجان‌چی. محمدعلی، ۱۳۸۸، حذف کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از پوسته برنج. فصل‌نامه صنعت آب‌کاری، جلد ۵۱، صص ۲۰-۲۲.
۱۲. آمار رسمی سال ۱۳۹۱، سازمان جهاد کشاورزی خراسان جنوبی، مدیریت باغبانی.
13. APHA, AWWA, WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington Dc.
14. Dhanakumar, S., Solaraj, G., Mohanraj, R., Pattabhi, S. 2007. Removal Cr(VI) From aqueous solution by adsorption using cooked tea dust. Indian Journal of Science and Technology. Vol: 1, pp. 733-738.
- است. با افزایش دما از ۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب افزایش چشم‌گیری یافت که این خود دلیل بر گرماگیر بودن عمل جذب است. نتایج حاصل از این تحقیق حاکی از آن است که می‌توان از کربن پوسته سبز بادام به‌عنوان یک جاذب مؤثر و کم‌هزینه و در عین حال قابل دسترس برای حذف کروم شش‌ظرفیتی از فاضلاب استفاده نمود.

منابع

۱. مهراسبی. محمدرضا و فرهنگدکيا. زهره، ۱۳۸۷، حذف فلزات سنگین از محیط آبی توسط جاذب سطحی بر روی پوست موز اصلاح‌شده، فصل‌نامه علمی- پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، شماره ۱، صص ۵۷ تا ۶۶.
۲. رحمانی. علیرضا، صمد. محمدتقی، قیمالی. محسن، متقی‌پور. هادی و میرزایی. سیاوش، ۱۳۸۸، مقایسه کارایی سه نوع خاکاره موجود در شهر همدان به‌عنوان جاذب ارزان‌قیمت در حذف آرسنیک و سیانید از پساب دوازدهمین همایش ملی بهداشت محیط ایران، تهران.
3. Mossavi, Gh., Barikbin, B., 2010. Bio sorption of Cr (VI) from industrial waste water onto pistachio hull waste biomass. Chemical Engineering Journal, Vol: 162, pp. 893-900
4. Ping- Jing., Jun Wn., Huazhang., Qian Yao. 2010. Cr (VI) removal from aqueous solution by dried activated sludge. Journal of Hazardous Materials, Vol: 176, pp. 697-703
۵. سعیدی. م، ۱۳۷۵، بررسی روش‌های مختلف حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، صص ۵۱ تا ۵۶ و ۶۳ تا ۶۶.
6. Agrwal, GS., Hitendra, Kumar., Bhuptawat, Sanjeev., Chaudhari. 2006. Bio sorption of aqueous Chromium (VI) by Tamarindus indica Seed. Journal of Bioresource Technology, Vol: 97, pp. 949-956

- Hazardous Materials. Vol: 166, pp. 925-930
24. Kodrivelu, K., Thamari selvi, K. 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewater by adsorption on to activated carbon prepared from an agricultural solid wast. Bioresource Technology. Vol: 76, pp. 630-650.
25. Sahranavard, M., Ahmadpour, A., Dosti, Mr. 2011. Bio sorption of hexavalent chromium ions from aqueous solution using almond green hull as low-cost bio sorbent. Scientific Research. Vol: 58, pp. 392-400.
۲۶. شامحمدی‌حیدری. ز و جمالی ارمندی. ح، ۱۳۸۹، بررسی همگرایی زمان تعادل و بازده جذب سرب توسط پوست شلتوک و کربن فعال در غلظت‌های کم، مجله محیط‌شناسی، شماره ۲، صص ۱۹ تا ۲۶.
27. Babel, S., Opiso, E.M. 2007. Removal of Cr from synthetic wastewater by sorption into Volcanic ash soil. International Journal Environment Science and Technology. Vol :4, pp. 99-107.
28. Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, LR. 2005. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. Journal of Hazardous Material. Vol: 124, pp. 192-199.
۲۹. منتظری. ن، باهر. ا، برامی. ز و قورچی‌بیگی. م، ۱۳۸۹، نقش کیوی در جذب آلودگی‌های محیطی و بررسی عوامل مؤثر بر آن، فصل‌نامه علوم و فنون منابع طبیعی، شماره ۴، صص ۱۱۷ تا ۱۲۸.
۳۰. داورپناه. ل، نیک‌آذر. م و وهاب‌زاده. ف. ۱۳۸۷، حذف بیولوژیکی کروم شش‌ظرفیتی از پساب توسط بیومس قارچ فانروکائتکریزوسپوریوم، دومین همایش و نمایشگاه تخصصی محیط زیست، تهران.
15. Song wong, X., Li, ZZ., Tao, Sh R. 2009. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using walnut hull. Journal of Environmental Management. Vol: 93, pp. 721-729.
16. Pehlivan, Erol., Turkan, Altun. 2008. Bio sorption of Chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. Journal of Hazardous Materials. Vol: 155, pp. 378-384.
17. Huang, C.P. 1975. Chromium removal by carbon adsorption. Water Pollution Control. Vol: 47, pp. 2437-2446.
18. Hasan, Sh., Singh, KK., Parkash, O., Talat, M., Ho, YS. 2008. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste maize bran. Journal of Hazardous Material. Vol: 152, pp. 356-364.
19. Hu, J., Lo, I., Chem, G. 2004. Removal of Cr(VI) by nanoparticle. Water Science Technology. Vol: 50, pp. 139-146.
۲۰. شیرزاد سبینی. م، صمدی. م.ح، عزیزیان. س، ملکی. ا و ضرابی. م، ۱۳۹۰، حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی رزین بازی قوی، مجله آب و فاضلاب، شماره ۲۲، صص ۱۰ تا ۱۸.
21. Ajmal, M., Rao, R., Ahmad, R., Ahmad, J., Rao, L. 2001. Removal and recovery of heavy metals from wastewater by using kyanit and adsorbent. Journal of Hazardous Material. Vol: 87, pp: 127-137
22. Ricou-Hoeffer, P., Lecuyer, L., Lecloirec, P. 2001. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution on to activated carbon prepared from coir pith. Separation and purifications Technology. Vol: 24: pp. 497-505
23. Ahmadpour, A., Tahmsbi, M., Rohani Bastami, T., Amel Besharati, J. 2009. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. Journal of

۳۱. سیاح‌زاده. اح و بادکوبی. ا، ۱۳۸۳، حذف یون‌های محلول کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از خاکستر کربن چوب صنوبر به‌عنوان جاذب، مجله فنی و مهندسی مدرس، شماره ۱۵، صص ۱۵ تا ۲۶.
۳۲. Alley, ER. 2000. Water quality control handbook. McGraw Hill Public.
۳۳. Altun, T. 2012. Removal of Cr (II) from aqueous solutions by modified walnut shells. Food chemistry. Vol: 132, pp. 693-700
۳۴. Murat, Dandar. 2001. Bio sorption of Cr (VI) onto the litter natural tumbling poplar forest. Environmental Progress and Sustainable Energy. Vol: 30, pp. 599-608
۳۵. Sharma, S.K., Pandey, P.K., Sambi, SS., 2010. Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite Nax. International Journal of Environmental Science & Technology. Vol: 7, pp. 394-404
۳۶. Seyf, M., Liu, F., Chen, H. 2010. Optimization of key parameters for chromium (VI) removal from aqueous solution using activated charcoal. Solid Science and Environmental management. Vol: 1, pp. 55-62.
۳۷. تقی‌زاده. علی‌اکبر، خدادادی. مریم، شهریار. طاهر، درّی. حدیقه، زعفرانیه. مهلا و خسروی. رسول، ۱۳۹۱، بررسی حذف شش‌ظرفیتی با استفاده از دانه گرانولی اسپند از فاضلاب سنتتیک، مجله علمی- پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، جلد ۱۹، شماره ۲، صص ۱۷۳ تا ۱۸۱.
۳۸. خواهشی. ش و سعیدی، م، ۱۳۸۹، ارزیابی کاربرد پودر آهن صفرظرفیتی در پاکسازی آب‌های آلوده به کروم شش‌ظرفیتی و نیترات، چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران.
۳۹. خزاعی. ایمانه، ۱۳۹۰، حذف کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب‌های طبیعی خاکاره و کنگر، کنفرانس بین‌المللی آب و فاضلاب، تهران.
۴۰. موسویان. حامد، ۱۳۸۶، استفاده از ضایعات کشاورزی جهت حذف کروم از محلول‌های آبی، مجموعه مقالات اولین کنگره زمین‌شناسی کاربردی ایران، مشهد.
۴۱. نیک‌آذر. م و نوربخش. ن، ۱۳۸۵، حذف فلزات سنگین Cr(VI) ، Pb(II) ، Cd(III) از محلول‌های آبی توسط کربن اکتیو تهیه‌شده از ضایعات کشاورزی (سبوس برنج، سبوس گندم، کاه، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، شماره ۱، صص ۳۴ تا ۴۳).