

بررسی مقدار جذب شیمیایی کروم توسط ساقه برنج با استفاده از مدل ایزوترم جذب فیزیکو شیمیایی

فاطمه سلطانی^{۱*}

Soltani13473@yahoo.com

شایان شامحمدی^۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۶/۲۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: یکی از مهم‌ترین اهداف مدل‌های ایزوترم جذب، تعیین حداکثر ظرفیت جذب است. هدف اصلی از این تحقیق، بررسی مقدار جذب شیمیایی کروم از محیط آبی توسط ساقه برنج با استفاده از مدل ایزوترم جذب فیزیکو شیمیایی شامحمدی و مقایسه مدل‌های ایزوترم جذب در تعیین حداکثر ظرفیت جذب است.

روش بررسی: برای انجام این تحقیق از ساقه برنج با اندازه ذرات ۷۵، ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون و محلول کروم با غلظت‌های ۱۵ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد.

یافته‌ها: حداکثر بازده جذب در $pH=2$ و جرم ۱۰ گرم بر لیتر از جاذب ۷۵ میکرونی، ۹۶/۳۰٪ به دست آمد. حداکثر ظرفیت جذب ساقه برنج از مدل لانگمویر و مدل شامحمدی در اندازه ذرات ۷۵ میکرون به ترتیب ۲/۹۱۸ و ۴/۹۲۶ میلی‌گرم بر گرم، در اندازه ذرات ۳۰۰ میکرون، ۲/۲۰۶ و ۳/۳۱۰ میلی‌گرم بر گرم، در اندازه ذرات ۸۵۰ میکرون، ۱/۸۳۸ و ۲/۶۱۷ میلی‌گرم بر گرم و در اندازه ذرات ۱۲۰۰ میکرون، ۱/۰۳۷ و ۱/۳۲۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

بحث و نتیجه‌گیری: نتایج مطالعات ایزوترم جذب نشان داد که بر اساس مدل شامحمدی به طور متوسط ۲۰/۵٪ مقدار جذب به صورت جذب اولیه می‌باشد. همچنین با در نظر گرفتن مقدار جذب تعادلی (Q_e) به عنوان تابعی از غلظت اولیه (C_0)، ضمن این که باعث افزایش دقت مدل ایزوترم می‌شود (بر اساس معیارهای ارزیابی)، مقدار حداکثر ظرفیت تعادلی جذب (Q_{emax}) را نیز به طور متوسط به اندازه ۲۶/۵٪ بیش‌تر از مدل لانگمویر نشان می‌دهد. بنابراین کاربرد مدل شامحمدی به طور میانگین ۴۷٪، مقدار ظرفیت جذب یون کروم توسط ساقه برنج را بیش‌تر از مدل لانگمویر نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: جذب، ساقه برنج، کروم، مدل‌های تعادلی.

۱- (مسوول مکاتبات): دانش آموخته کارشناس ارشد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.
۲- استاد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

Study of chemical absorption of chromium by rice stem using physico-chemical adsorption isotherm model

Fatemeh Soltani ^{1*}

Soltani13473@yahoo.com

Shayan Shamohammadi ²

Abstract

Background and Objective: One of the main objectives of the adsorption isotherm models is to determine the maximum capacity of the adsorbent. The main purpose of this study is to investigate the chemical absorption rate of chromium from aqueous solution by rice stem, using physico-chemical adsorption isotherm model of Shamohammadi and to compare adsorption isotherm models for determining the maximum capacity of the adsorbent.

Method: The rice stem with particle sizes of 75, 300, 850 and 1200 micron, and the chromium solution with concentrations of 15 to 40 (mg/L) were used in this study.

Findings: The maximum adsorption efficiency of 96.30 % was obtained in in pH=2 using 10 (g/l) of rice stem with particle size of 75 micron. The maximum adsorption capacities of chromium by Langmuir model and Shamohammadi model for the rice stem were obtained as 2.918 and 4.926 (mg/g) in particle size of 75 microns, 2.206 and 3.310 (mg/g) in particle size of 300 microns, 1.838 and 2.617 (mg/g) in particle size of 850 microns and 1.037 and 1.322 (mg/g) in particle size of 1200 microns respectively.

Conclusion: Isotherm absorption studies showed that, based on Shamohammadi model, averagely 20.5% of adsorption occurs as initial adsorption. Moreover, by considering equilibrium adsorption (q_e) as a function of initial concentration (C_0), not only the precision of the model will be enhanced (according to evaluation criteria), but also the equilibrium capacity of adsorption increases to an average of 26.5% compared to the Langmuir model. Thus, application of the Shamohammadi model increases the capacity of chromium absorption by rice stem by an average of 47% compared to the Langmuir model.

Keywords: Adsorption, Rice stem, Chromium, Equilibrium models.

1- MSc Graduted Department of Water Engineering, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran.

* (Corresponding Author)

2- Professor Department of Water Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

مقدمه

آلودگی آب به دلیل تخلیه نامناسب فاضلاب شهری و صنعتی، وجود آلاینده‌های سمی و مدیریت نامناسب مواد زاید جامد، سلامتی بشر را به صورت جدی تحت تأثیر قرار می‌دهد. با توجه به حجم عظیم فاضلاب‌های تولیدی، تلاش برای دستیابی به نحوه دفع مناسب فاضلاب در محیط زیست ضروری می‌باشد. دسته مهمی از آلاینده‌ها که برای محیط زیست و سلامت انسان‌ها خطر جدی محسوب می‌شوند، فلزات سنگین هستند که امروزه غلظت آن‌ها در محیط زیست، با گسترش شهرها و توسعه صنایع، رابطه مستقیم دارد. فلزات سنگین، در دسته آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند. ترکیبات سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرات زیست محیطی بوده و برای سلامت بشر زیان آورند (۱). کروم از جمله فلزات سنگین می‌باشد که در پساب‌های صنعتی از قبیل صنایع آبکاری، نساجی، چرم‌سازی و کودسازی یافت می‌شود (۲). روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب وجود دارد. ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون غشایی و تبادل یونی برخی از روش‌های معمول در صنعت می‌باشند که اجرای این گونه روش‌ها هزینه‌های زیادی دارد (۳ و ۴). تحت این شرایط، یکی از روش‌های موثر و مقرون به صرفه، روش جذب می‌باشد (۵). تاکنون تحقیقات بسیاری در خصوص حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، در ایران و سایر کشورهای دنیا انجام یافته است؛ به عنوان مثال، مهاجان^۱ در سال ۲۰۱۱، تحقیقی با عنوان "مطالعات تعادلی و حرکتی حذف یون کروم شش ظرفیتی توسط پوست بادام زمینی به شکل یک رویکرد سبز" را به انجام رساند. یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که حذف یون‌های فلزی، به خاصیت فیزیکی- شیمیایی جاذب و غلظت جاذب وابسته است و بالاترین حذف، در $pH=2$ صورت گرفته است (۶). با توجه به تولید روز افزون سالیانه برنج در کشورهای مختلف از جمله ایران، ساقه آن، به عنوان مواد زاید کشاورزی محسوب می‌شود؛ بنابراین این ماده زاید، گزینه‌ای مناسب برای

استفاده به عنوان یک جاذب طبیعی و کم هزینه برای حذف کروم شش ظرفیتی است. نتایج تحقیقات شاکی^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۱ با عنوان "هیدرولیز آنزیمی کاه برنج و ساقه ذرت برای تولید قندهای ساده" نشان داد که ساقه برنج شامل ترکیبات: سلولز (۳۲/۱۵٪)، همی سلولز (۲۸٪)، لیگنین (۱۹/۶۴٪)، خاکستر (۱۱/۳۳٪) و سایر ترکیبات (۸/۸۸٪) می‌باشد (۷). همچنین بیند^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۰ در مطالعه "تولید بیواتانول از کاه برنج" به این نتیجه رسیدند که ساقه برنج دارای ۱۵/۸۶٪ کربن ثابت، ۶۵/۴۷٪ ماده فرار و ۱۸/۶۷٪ خاکستر می‌باشد (۸). بنابراین این ماده به دلیل دارا بودن کربن و سلولز می‌تواند از ظرفیت مناسبی برای جذب آلاینده‌ها به ویژه فلز کروم برخوردار باشد.

در سال ۱۹۱۶، لانگمویر^۴ مدلی برای پدیده جذب سطحی، به خصوص جذب سطحی شیمیایی ارائه کرد و توانست به یک توضیح نظری ساده ولی مهم دربارهٔ منحنی همدمای جذب سطحی دست یابد. مطالعات لانگمویر نشان داد که مدل غیر خطی روش بهتری برای تعیین پارامترهای مدل است. همچنین، حداکثر ظرفیت جذب، q_{max} که بیان کننده ظرفیت اشباع جاذب می‌باشد، نسبت به تغییرات درجه حرارت مستقل است (۹).

فروندلیچ^۵ نیز در سال ۱۹۲۶ مدلی ارائه داد که بین ظرفیت تعادلی در فاز مایع (C_e) و ظرفیت تعادلی در فاز جامد (q_e) ارتباط برقرار کرد. اگر چه مدل ایزوترم فروندلیچ تجربی است ولی کاربرد آن هماهنگی خوبی با نتایج کارهای انجام شده در مهندسی آب و فاضلاب از خود نشان داده است. در این حالت فرض می‌شود که مناطق موجود بر روی سطح جسم جامد، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند. مدل‌های

2- Shawky
3- Binod
4- Langmuir
5- Freundlich

1- Mahajan

میکرون تهیه شد. سپس جاذب تهیه شده با آب مقطر شسته شد و در آن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. بعد از خشک شدن تا مرحله آزمایش درون نایلون نگه‌داری شد.

۳- تعیین pH بهینه

به منظور تعیین pH بهینه جذب برای جاذب ساقه برنج، تعداد ۵ ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری برداشته شد، ابتدا با مایع ظرف شویی و سپس با آب شهر و بعد از آن با آب بدون یون (مقطر) شسته شد. مقدار ۱۰ گرم بر لیتر از جاذب ساقه برنج با اندازه ذرات ۷۵ میکرون، توزین و داخل هر یک از ارلن‌ها ریخته شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلزی کروم با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر به هر یک از ارلن‌ها اضافه گردید pH های مختلف (۲ تا ۶) مورد تحقیق قرار گرفت (۱۳). محلول‌ها را روی شیکر قرار داده و بعد از سپری شدن مدت زمان ۳۰۰ دقیقه نمونه‌ها به ترتیب از روی شیکر برداشته شدند و با استفاده از کیف شیشه‌ای و کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰، جاذب از نمونه‌ها جدا شد و غلظت کروم باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری گردید. در نهایت بازده جذب محاسبه گردید (معادله ۱) و pH ای که دارای حداکثر بازده جذب بود به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. برای انجام بقیه آزمایش‌ها از pH بهینه استفاده شد.

$$E = 100 \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \quad (1)$$

در معادله‌ی بالا، C_0 : غلظت اولیه محلول فلزی کروم و C_e : غلظت ثانویه محلول فلزی کروم می‌باشد.

۴- تعیین زمان تعادل جذب ساقه برنج

برای تعیین زمان تعادل جذب، به ازای ۱۰ گرم بر لیتر جاذب (با اندازه ذرات ۷۵، ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون) و غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر محلول کروم، مقدار جذب برای مدت زمان‌های مختلف (۱۰ تا ۲۴۰ دقیقه) مورد مطالعه واقع شد.

۵- مدل‌های تعادلی

در این مطالعه، برای برازش مدل‌های جذب ایزوترم شامل مدل لانگمویر (۱۹۱۶)، فروندلیچ (۱۹۲۶) و مدل شامحمدی (۲۰۱۴) بر نتایج حاصل از آزمایش، از شکل غیرخطی معادلات و از نرم افزار Matlab.7.8.0.347 (R2009a) استفاده شده

لانگمویر و فروندلیچ بیش‌ترین کاربرد را در جذب عناصر در سیستم تک عنصری داشته‌اند (۱۰).

برونر-امت-تلر^۱ نیز در سال ۱۹۳۸ در مطالعه "جذب سطحی گازها در لایه‌های چند مولکولی" مدل BET را ارائه دادند (۱۱). این مدل اگرچه به چند لایه‌ای بودن جذب معتقد بود، اما نتوانست جذب اولیه را توصیف نماید. در سال ۲۰۱۴ شامحمدی در مطالعه‌ای تحت عنوان "ارایه مدل جدید ایزوترم فیزیکو شیمیایی برای فرآیندهای جذب از محیط آبی" مدل دیگری بر اساس قانون بقای جرم ارائه داد که از غلظت اولیه محلول به جای غلظت تعادلی استفاده نمود و توانست علاوه بر ظرفیت بخش تعادلی (جذب فیزیکی)، ظرفیت جذب اولیه (جذب شیمیایی) را نیز محاسبه نماید.

هدف اصلی از این تحقیق، بررسی مقدار جذب شیمیایی کروم از محیط آبی توسط ساقه برنج با استفاده از مدل ایزوترم جذب فیزیکو شیمیایی شامحمدی و مقایسه مدل‌های ایزوترم جذب در تعیین حداکثر ظرفیت جاذب می‌باشد.

روش بررسی

۱- تهیه محلول

برای تهیه محلول ذخیره کروم شش ظرفیتی، از دی کرومات پتاسیم با درجه خلوص ۹۵٪ (ساخت کارخانه مرک آلمان) استفاده شد. سپس محلول‌های استاندارد تعیین شده برای آزمایش‌ها، با استفاده از رقیق نمودن محلول ذخیره تهیه گردید. همچنین در تمامی آزمایش‌ها pH محلول با اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم تنظیم و توسط دستگاه pH متر (مدل PTR79، ساخت کارخانه مرک آلمان) اندازه‌گیری شد. دمای اتاق در کلیه آزمایش‌ها در حدود 21 ± 1 درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید (۱۲).

۲- تهیه جاذب

در این تحقیق پس از جمع آوری ساقه برنج از مزارع موجود در منطقه لنجان اصفهان، ابتدا ساقه‌های برنج خرد شدند، سپس با استفاده از الک، ذرات با اندازه‌های ۷۵، ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰

است. مدل‌های ایزوترم جذب و پارامترهای آن‌ها به ترتیب در جداول ۱ و ۲ معرفی شده‌اند.

جدول ۱- مدل‌های ایزوترم جذب

Table 1- Adsorption isotherm models

مدل‌های ایزوترم	
$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	لانگمویر
$q_e = K_F C_e^{1/n}$	فروندلیچ
$q_{max} = q_0 + q_{e max} \frac{(c_0 - x_0)}{k_{sh} + (c_0 - x_0)}$	شامحمدی

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب

Table 2- Parameters of adsorption isotherm models

پارامتر	تعریف	پارامتر	تعریف
q_e	میزان جذب عنصر بر روی سطح جاذب در زمان تعادل (mg/g)	C_0	غلظت اولیه ماده جذب شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mg/L)
q_{max}	حداکثر میزان جذب عنصر توسط جاذب (mg/g)	X_0	مقدار جذب اولیه عناصر بر روی جاذب (mg/L)
C_e	غلظت ماده جذب شونده در حالت تعادل در فاز مایع (mg/L)	K_{sh}	ثابت تعادل جذب مدل شامحمدی
K_L	ثابت تعادل جذب مدل لانگمویر (L/mg)	$q_{e max}$	حداکثر ظرفیت تعادلی جذب (mg/g)
K_F	ضریب مدل فروندلیچ $((mg/g) (L/mg)^{1/n})$	q_0	مقدار جذب اولیه عنصر توسط جاذب (mg/g)
n	قدرت و درجه جذب ماده جذب شونده (مدل فروندلیچ)		

- در یک محلول حاوی جاذب، ابتدا بخشی از عناصر به شدت جذب سطحی جاذب می‌شوند تا لایه اول مولکول‌های جذب شده تشکیل شود. در این مرحله واکنش شیمیایی بوده و یک طرفه است.

- در منطقه جذب اولیه، عامل اصلی جذب، خصوصیات جاذب و جذب شونده می‌باشد و غلظت اولیه، عامل محدود (تعیین) کننده مقدار جذب است.

همان گونه که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود، گرچه شکل کلی مدل شامحمدی با مدل لانگمویر شباهت زیادی دارد، ولی هم به لحاظ تغییر متغیر مستقل از C_e به C_0 و هم به لحاظ محاسبه جذب (جذب شیمیایی) نسبت به دو مدل دیگر و بلکه همه مدل‌های تعادلی جذب بسیار متفاوت است (۱۴). فرضیات مدل شامحمدی به شرح زیر می‌باشد.

اولیه نیز ممکن است، کمی غلظت مازاد (C_e) نشان داده شود (۱۴).

برای استفاده از مدل ایزوترم شامحمدی، ابتدا مقادیر C_e که از آزمایش‌های جذب به دست می‌آید، در مقابل C_0 به صورت خطی رسم می‌شود، تا عرض از مبدا یا جذب اولیه (X_0) به دست آید. سپس با استفاده از نرم‌افزارهای معمول مقادیر ضریب k_{sh} و حداکثر ظرفیت تعادلی جذب q_{max} محاسبه می‌شود. در انتها با تقسیم X_0 بر مقدار جرم جذب، q_0 محاسبه می‌شود. در انتها مقدار حداکثر جذب به ازای واحد جرم (q_{max}) به دست می‌آید. بدیهی است، چنانچه غلظت‌های اولیه محلول انتخابی کم‌تر از مقدار X_0 باشد، ابتدا باید آن مقادیر حذف و در صورت لزوم مقادیر دیگری که از مرز غلظت‌های کم (X_0) بیش‌تر هستند، انتخاب گردد (۱۴-۱۶).

۶- آزمایش‌های جذب ایزوترم

برای انجام آزمایش‌های جذب ایزوترم مقدار ۱۰ گرم بر لیتر جاذب با اندازه ذرات ۷۵ میکرون انتخاب و در ۶ ارلن مایر ریخته شد. محلول کروم با غلظت‌های ۱۵ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و به حجم مورد نظر رسانیده شد. نمونه‌ها برای مدت زمان ۴۵ دقیقه (زمان تعادل) بر روی شیکر گذاشته شدند. سپس بعد از گذشت زمان ۴۵ دقیقه نمونه‌ها از روی شیکر برداشته شده، با استفاده از قیف شیشه‌ای و کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰، جاذب از نمونه‌ها جدا شد و غلظت کروم باقی‌مانده در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروکوانت (مدل ۱۴۷۶۷، ساخت کارخانه مرک آلمان) اندازه‌گیری شد. سپس مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و شامحمدی بر روی داده‌ها برازش داده شدند. این کار برای سایر اندازه ذرات (۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون و به ترتیب در زمان‌های ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۳۰ دقیقه) هم انجام یافت.

۷- ارزیابی مدل‌ها

ارزیابی مدل‌های به کار رفته با استفاده از معیارهای ارزیابی مجذور میانگین مربعات خطا (RMSE)، میانگین انحراف خطا (MBE)، میانگین قدرمطلق خطا (MAE) و R^2 انجام گرفت.

- بعد از مرحله جذب اولیه، بسته به غلظت محلول، جاذب می‌تواند مقدار زیادی از عناصر را در لایه‌های مختلف جذب نماید. در این مرحله با افزایش غلظت اولیه، نقش جاذب به عنوان عامل جذب کم‌تر و نقش غلظت به عنوان عامل جذب، بیش‌تر می‌گردد تا سرانجام ظرفیت جاذب تکمیل گردد. در این مرحله جذب فیزیکی است و سیستم به صورت تعادلی خواهد بود.

- حداکثر ظرفیت جاذب مستقل از غلظت اولیه محلول است. تفاوت مهم فرضیه شامحمدی (۱۴) با فرضیه‌های لانگمویر و BET در این است که این فرضیه تاثیر هر دو عامل جاذب و غلظت اولیه را به صورت دینامیکی در نظر می‌گیرد. به علاوه جذب شیمیایی را نیز محاسبه می‌نماید.

همچنین، شامحمدی (۱۴) "مرز غلظت کم" و "غلظت کم" را اینگونه تعریف می‌نماید:

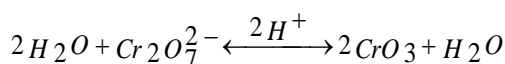
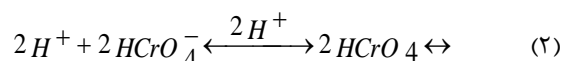
- مرز غلظت کم: در یک سیستم جذب ناپیوسته، مرز غلظت کم را که با X_0 نمایش می‌دهند، عبارت است از غلظتی از محلول که در آن غلظت تعادلی به سمت صفر میل می‌کند.

- غلظت کم: غلظت‌های اولیه محلول، کم‌تر یا برابر با X_0 را غلظت کم و غلظت‌های بیش‌تر از X_0 را غلظت‌های زیاد گویند. X_0 بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، بخشی از غلظت اولیه محلول است که به طور کامل توسط جاذب جذب می‌شود. به این بخش از غلظت اولیه، جذب اولیه یا جذب شیمیایی نیز گفته می‌شود. مفاهیم بالا نسبی است و برای هر سیستم ناپیوسته جذب ممکن است متفاوت باشد.

بنابراین، در صورتی که یک یا چند غلظت اولیه در محدوده غلظت‌های کم قرار گیرد مقدار آن با استفاده از روش رگرسیون مشخص شده و از لیست غلظت‌ها حذف می‌شود، تا خطای ناشی از آن وارد نتایج نگردد. در مدل‌های تعادلی دیگر این مرز نیز شفاف نیست. در چنین حالتی غلظت‌های اولیه‌ای که تولید غلظت مازاد نمی‌کنند هم وارد داده‌های مدل تعادلی شده و باعث ایجاد خطا می‌شوند. باید توجه داشت که در غلظت‌های کم‌تر خطای آزمایش بیش‌تر شده و حتی در محدوده جذب

گرم بر لیتر از جاذب با اندازه ذرات ۷۵ میکرون نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش pH میزان جذب کروم کاهش می‌یابد، به طوری که حداکثر بازده جذب در pH=۲، به میزان ۹۶/۳۰٪ به دست آمده است. این نتایج با نتایج مطالعات العثمان^۱ و همکاران (۱۷) و چانگ^۲ و همکاران (۱۸) مطابقت دارد.

واکنش زیر (معادله ۲)، روند و ساز و کار جذب کروم شش ظرفیتی در pH های مختلف را نشان می‌دهد:



در pH پایین‌تر (۱ و ۲) شکل غالب کروم شش ظرفیتی به صورت $HCrO_4^-$ بوده و این در حالی است که سطح جاذب آماده جذب می‌باشد، ولی در pH های بالا شکل غالب کروم به صورت H_2CrO_4 و CrO_3 است که پایدارند و تمایلی برای انجام واکنش ندارند، در نتیجه OH^- بیش‌تر جذب می‌شود (۱۳)، بنابراین در pH = ۲ بیش‌ترین درصد جذب کروم شش ظرفیتی اتفاق می‌افتد.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{Z^*(x_i) - Z(x_i)\}^2} \quad (2)$$

$$MBE = \frac{\sum_{i=1}^n (Z^*(x_i) - Z(x_i))}{n} \quad (3)$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |Z^*(x_i) - Z(x_i)|}{n} \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{ESS}{TSS} \quad (5)$$

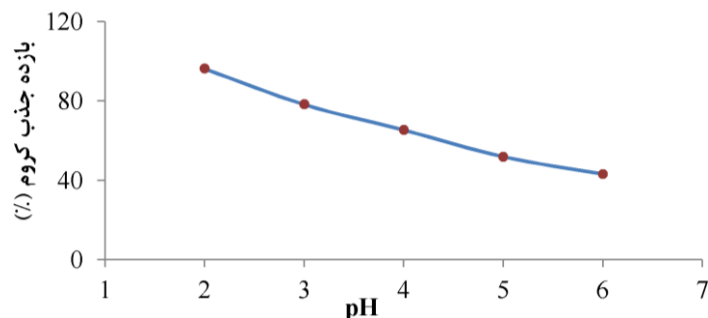
که در این معادلات، Z^* : مقدار تخمینی متغیر از مدل، Z : مقدار واقعی متغیر، ESS و TSS به ترتیب مجموع مربع خطاهای تبیین نشده و کل خطاهای خط رگرسیون برازش داده شده است.

معیارهای ارزیابی مجذور میانگین مربعات خطا (RMSE) و R^2 از نرم‌افزار (R2009a) (Matlab.7.8.0.347) به دست آمد. هرچه مقادیر مجذور میانگین مربعات خطا و میانگین انحراف خطا کم‌تر باشد، دقت مدل بیش‌تر است. MAE معرف انحراف معیار است که هرچه مقدار آن به صفر نزدیک‌تر باشد انحراف مدل کم‌تر خواهد بود. برای یافتن مدل برتر، بر اساس معیارهای ذکر شده رتبه داده می‌شود و مدلی که در آن مجموع معیارها کم‌تر باشد، به عنوان بهترین مدل برازش داده شده بر داده‌ها انتخاب می‌گردد.

یافته‌ها

۱- تعیین pH بهینه

شکل ۱ تأثیر pH محلول بر بازده جذب کروم را برای جرم ۱۰



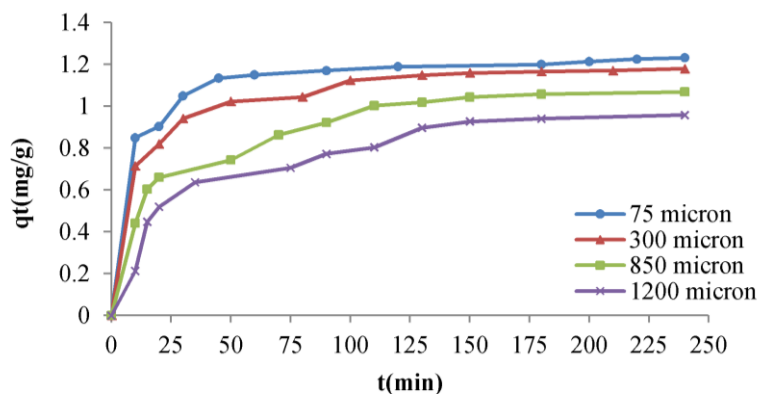
شکل ۱- تاثیر pH بر بازده جذب کروم توسط ساقه برنج (غلظت اولیه محلول: ۱۵ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس: ۳۰۰ دقیقه، دما: ۲۲ درجه سلسیوس)

Figure1- Effect of pH on efficiency of chromium absorption by rice stem (initial concentration of solution: 15 mg/L, contact time: 300 m, temperature 22 °C)

۲- تعیین زمان تعادل

ثابت می‌رسد که زمان مربوط به آن را زمان تعادل گویند. در این مطالعه، زمان تعادل در اندازه ذرات ۷۵، ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون به ترتیب ۴۵، ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۳۰ دقیقه به دست آمد.

شکل ۲ تاثیر زمان تماس بر مقدار جذب کروم در چهار اندازه ذرات ساقه برنج را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس، مقدار جذب کروم از محیط آبی افزایش می‌یابد. در زمان‌های اولیه، شدت جذب بالاست ولی با گذشت زمان تغییرات آهسته می‌شود تا سرانجام به یک مقدار



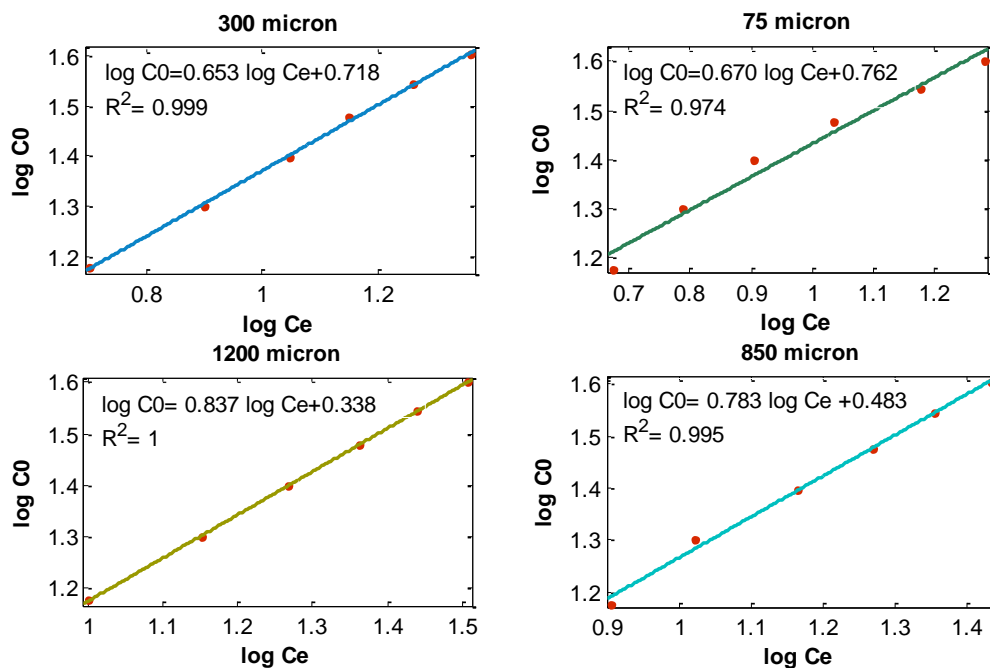
شکل ۲- تاثیر زمان تماس بر مقدار جذب کروم توسط ساقه برنج (غلظت اولیه محلول: ۱۵ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب: ۱۰ گرم بر لیتر)

Figure 2-Effect of contact time on rate of chromium absorption by rice stem (initial concentration of solution: 15 mg/L, adsorbant rate: 10 g/L)

۳- مطالعات ایزوترم جذب

میلی گرم بر لیتر (q0 برابر ۰/۵۷۸ میلی گرم بر گرم) می‌باشد. چون حداقل مقدار غلظت اولیه محلول (۱۵ میلی گرم بر لیتر) از مقدار جذب اولیه (۵/۷۸ میلی گرم بر لیتر) بیش تر است، نیازی به تصحیح غلظت‌های اولیه (C0) نیست.

شکل ۳ برازش لگاریتمی داده‌های غلظت تعادلی در مقابل داده‌های غلظت اولیه را در اندازه ذرات ۷۵، ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون نشان می‌دهد. نتایج مدل خطی در اندازه ذرات ۷۵ میکرون نشان می‌دهد که مقدار جذب اولیه (X0) برابر با ۵/۷۸

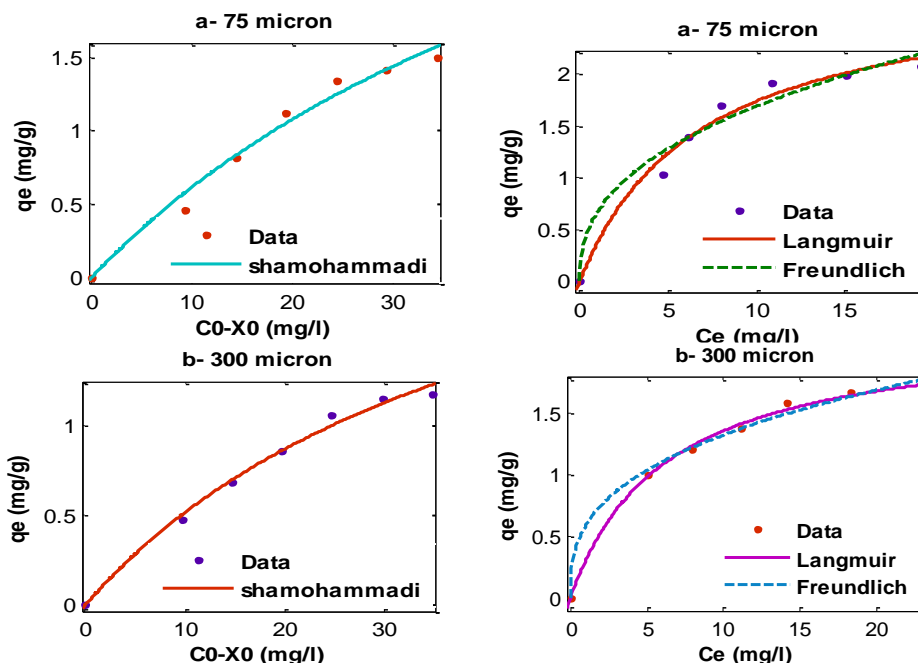


شکل ۳- رابطه لگاریتمی بین غلظت اولیه محلول و غلظت تعادلی جذب برای تعیین مقدار جذب اولیه (x_0)

Figure 3- Logarithmic relation between the initial concentration of solution and balanced concentration of absorption to determine the rate of initial absorption (x_0)

به ترتیب در اندازه ذرات ۷۵، ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون نشان می‌دهد.

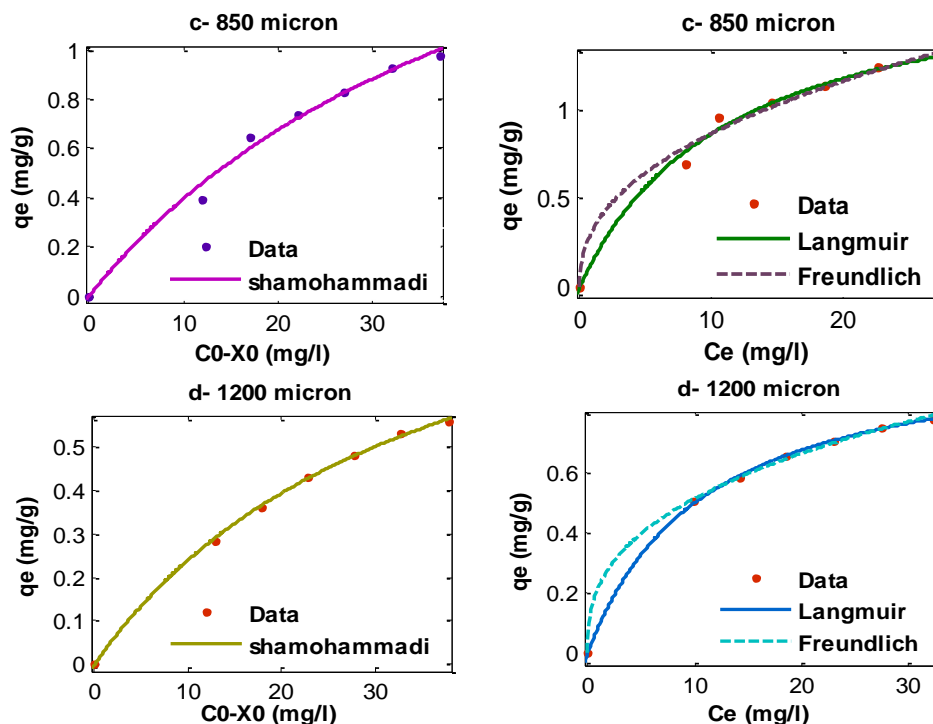
همچنین، شکل ۴ (a, b, c, d) برازش مدل‌های شامحمدی، لانگمویر و فروندلیچ را بر داده‌های جذب کروم توسط ساقه برنج



شکل ۴- برازش مدل‌های شامحمدی، لانگمویر و فروندلیچ بر نتایج داده‌های ایزوترم جذب (pH=۲، دما: ۲۲ درجه

سلسیوس)

Figure 4-Fitness of Shamohamadi, Langmuir and Freundlich models with the results of absorption isotherm data (pH=2, temperature 22 °C)



ادامه شکل ۴- برازش مدل های شامحمدی، لانگمویر و فروندلیچ بر نتایج داده های ایزوترم جذب (pH=۲، دما: ۲۲ درجه سلسیوس)

Continued from Figure4-Fitness of Shamohamadi, Langmuir and Freundlich models with the results of absorption isotherm data (pH=2, temperature 22 °C)

اختلاف در فرضیات مدل باشد. اختلاف حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده برای جاذب ساقه برنج از مدل شامحمدی و مدل لانگمویر در اندازه ذرات ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون به ترتیب ۰.۵۰٪، ۰.۴۲٪ و ۰.۲۷٪ می باشد که به ترتیب ۰.۲۴٪، ۰.۱۷٪ و ۰.۲۱٪ از این مقادیر مربوط به جذب اولیه می باشد. بنابراین می توان چنین نتیجه گرفت که در این مطالعه، مدل شامحمدی به طور متوسط، حداکثر ظرفیت جاذب ساقه برنج را ۰.۴۷٪ بیش تر از مدل لانگمویر نشان می دهد که به طور میانگین ۰.۲۰/۵ آن مربوط به جذب اولیه می باشد.

جدول ۳ نیز نتایج برازش مدل های بالا را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، در اندازه ذرات ۷۵ میکرون حداکثر ظرفیت جاذب توسط مدل ایزوترم شامحمدی ۴/۹۲۶ میلی گرم بر گرم می باشد که ۲/۰۰۸ میلی گرم بر گرم (۰.۶۹٪) بیش تر از حداکثر ظرفیت جاذب محاسبه شده توسط مدل لانگمویر (۲/۹۱۸ میلی گرم بر گرم) است. از مقدار ۲/۰۰۸ میلی گرم بر گرم، ۰/۵۷۸ میلی گرم بر گرم مقدار (۰.۲۰٪) آن مربوط به جذب اولیه می باشد که در مدل لانگمویر پیش بینی نشده است، بقیه یعنی حدود ۱/۴۳۰ میلی گرم بر گرم آن نیز می تواند به دلیل

جدول ۳- پارامترهای معادلات ایزوترم برای جذب کروم توسط ساقه برنج

Table 3- Parameters of isotherm equations for chromium absorption by rice stem

شامحمدی		فروندلیچ		لانگمویر		اندازه ذرات		
K_{sh}	q_{max}	q_0	q_{emax}	n_F	K_F	K_L	q_{max}	(میکرون)
۶۰/۶۳	۴/۹۲۶	۰/۵۷۸	۴/۳۴۸	۲/۴۹۲	۰/۶۷۰	۰/۱۴۷	۲/۹۱۸	۷۵
۴۴/۰۴	۳/۳۱۰	۰/۵۲۲	۲/۷۸۸	۲/۸۴۴	۰/۵۹۰	۰/۱۶۱	۲/۲۰۶	۳۰۰
۴۸/۵۴	۲/۶۱۷	۰/۳۰۴	۲/۳۱۳	۲/۳۵۴	۰/۳۲۴	۰/۰۸۸	۱/۸۳۸	۸۵۰
۳۶/۰۷	۱/۳۲۲	۰/۲۱۸	۱/۱۰۴	۲/۷۱۰	۰/۲۱۹	۰/۰۹۲	۱/۰۳۷	۱۲۰۰

۴- ارزیابی مدل‌ها

معیارهای ارزیابی (مدل با کم‌ترین مجموع معیارهای ارزیابی به عنوان بهترین مدل)، مدل شامحمدی در رده ۱ و مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب در رده‌های ۲ و ۳ قرار می‌گیرند.

نتایج حاصل از برازش مدل‌های ایزوترم جذب بر نتایج آزمایشگاهی جذب کروم توسط ساقه برنج در جدول ۴ درج شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، در هر چهار اندازه ذرات ۷۵، ۳۰۰، ۸۵۰ و ۱۲۰۰ میکرون، بر اساس مجموع

جدول ۴- نتایج حاصل از برازش مدل‌های ایزوترم جذب بر نتایج جذب کروم توسط ساقه برنج

Table 4- Results of fitness of absorption isotherm models with the results of chromium absorption by rice stem

اندازه ذرات (میکرون)	معیارهای ارزیابی	لانگمویر	فروندلیچ	شامحمدی
۷۵	MBE	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۶
	RMSE	۰/۱۱۲	۰/۱۵۱	۰/۰۸۴
	MAE	۰/۰۷۳	۰/۰۹۵	۰/۰۵۴
	R ²	۰/۹۸۱	۰/۹۶۵	۰/۹۸۱
	مجموع معیارها	۱/۱۷۸	۱/۲۱۲	۱/۱۲۵
	رتبه بر اساس مجموع معیارها	۲	۳	۱
۳۰۰	MBE	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۲
	RMSE	۰/۰۳۸	۰/۰۵۸	۰/۰۴۰
	MAE	۰/۰۲۸	۰/۰۳۸	۰/۰۲۷
	R ²	۰/۹۹۷	۰/۹۹۲	۰/۹۹۳
	مجموع معیارها	۱/۰۶۳	۱/۰۸۸	۱/۰۶۲
	رتبه بر اساس مجموع معیارها	۲	۳	۱
۸۵۰	MBE	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰	۰/۰۰۱
	RMSE	۰/۰۴۳	۰/۰۵۶	۰/۰۳۸
	MAE	۰/۰۲۵	۰/۰۳۶	۰/۰۲۴
	R ²	۰/۹۹۲	۰/۹۸۷	۰/۹۹۰
	مجموع معیارها	۱/۰۶۱	۱/۰۷۹	۱/۰۵۳
	رتبه بر اساس مجموع معیارها	۲	۳	۱
۱۲۰۰	MBE	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
	RMSE	۰/۰۰۵	۰/۰۰۸	۰/۰۰۵
	MAE	۰/۰۰۴	۰/۰۰۶	۰/۰۰۴
	R ²	۱	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹
	مجموع معیارها	۱/۰۰۹	۱/۰۱۳	۱/۰۰۸
	رتبه بر اساس مجموع معیارها	۲	۳	۱

بحث و نتیجه گیری

- Ceiba pentandra hulls. Hazardous Materials, B129, pp. 123- 129.
- 4- Aydin, H., Bulut, Y., and Yerlikaya, C. 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low- cost adsorbents. Environment Management, Vol. 87, pp. 37- 45.
 - 5- Qu, J.H. 2008. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. Environment Sciences, Vol. 20, pp. 1-13.
 - 6- Mahajan G, Sud D. 2011. Kinetics and equilibrium studies of Cr (VI) metal ion remediation by arachis hypogea shells: agreeen approach. BioResources. Vol. 6, pp. 3324-3338.
 - 7- Shawky, B.T, Mahmoud, M.G., Ghazy, E.A., Asker, M.M.S., Ibrahim, G.S. 2011. Enzymatic hydrolysis of rice straw and corn stalks for monosugars production. Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, Vol. 9, pp. 59-63.
 - 8- Binod, P., Sindhu, R., Singhanian, R.R., Vikram, S., Devi, L., Nagalakshmi, S., Kurien, N., Sukumaran, R.K., Pandey, A. 2010. Bioethanol production from rice straw: An overview. Bioresource Technology, Vol. 101, pp. 4767-4774.
 - 9- Malek, A., Farooq, S. 1996. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. AIChE, Vol. 42, pp. 3191-3201.
 - 10- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Yi-Hsu, J., Indraswati, N., and Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of
- مطالعات ایزوترم جذب برای $\text{pH}=2$ و زمان تعادل جذب به دست آمده، نشان داد که بر اساس مدل ایزوترم شامحمدی، به طور متوسط $20/5\%$ مقدار جذب به صورت جذب اولیه اتفاق می افتد که مدل های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ قادر به محاسبه آن نبودند. همچنین با در نظر گرفتن مقدار جذب تعادلی به عنوان تابعی از غلظت اولیه (متغیر مستقل)، ضمن این که باعث افزایش دقت مدل ایزوترم جذب شامحمدی نسبت به مدل دیگر می شود، مقدار حداکثر ظرفیت تعادلی (Q_{max}) جذب را نیز به طور متوسط به اندازه $26/5\%$ بیش تر نشان می دهد. بنابراین کاربرد مدل شامحمدی به طور میانگین 47% ، مقدار ظرفیت جذب کروم توسط ساقه برنج را بیش تر از مدل لانگمویر نشان می دهد. اگر چه مدل های تعادلی به ویژه مدل های لانگمویر و فروندلیچ، از نظر متغیر مستقل و مقدار جذب اولیه، قابل مقایسه با مدل شامحمدی نمی باشند، ولی نتایج مطالعات نشان داد که هر سه مدل نتایج آزمایش های ایزوترم جذب کروم توسط ساقه برنج را در محدوده تعادلی سیستم به خوبی توصیف می کنند.

منابع

- ۱- ناصح، نگین و همکاران. « بررسی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی از محلولهای آبی، با استفاده از جاذب طبیعی پوسته سبز بادام و خاکستر حاصل از آن ». مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. پائیز ۱۳۹۲، شماره ۳، صفحات ۲۲۰ تا ۲۳۲.
- 2- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K., Jain, N. 2001. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species. Water Research, Vol. 35, pp. 4079-4090.
- 3- MadhavaRao, M., Ramesh, A., Purna Chandra Rao, G., and Seshaiyah, K. 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from

- 15- Shamohammadi, S. 2012. Study of Kinetics of Copper in Aqueous Solution by Sawdust Adsorbent. *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 24, pp. 127-133.
- 16- Shamohamadi, S., Bustanian, M., and Tavakol, H. 2013. Removing Cd (II) from water and wastewater by blowy sand; the effects of total hardness and pH. *Journal of desalination and water treatment*, Vol. 51, pp. 16-18.
- 17- AL-Othman, Z.A., Ali, R., and Naushad, M.u. 2012. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering*, Vol. 184, pp. 238– 247.
- 18- Chang, Y.Y., Lim, J.W., and Yang, J.K. 2012. Removal of As (V) and Cr (VI) in aqueous solution by sand media simultaneously coated with Fe and Mn oxides. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, pp. 188–192.
- recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, pp. 616-645.
- 11- Bruanuer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 60, pp. 309–316.
- 12- Lopez-Garcia, M., Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., and Sastrede Vicente, M.E. 2010. Reduction of Cr (VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies. *Chemical Engineering*, Vol. 165, pp. 517-523.
- 13- Bayat, B. 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II). *Hazardous Material*, Vol. 95, pp. 275–290.
- 14- Shamohammadi, S. 2014. Presentation of new physical chemistry isotherm model for adsorption processes from the solution. *International Journal of plant, animal and environmental sciences*, Vol. 4, pp. xx.