

Research Paper

An Investigation into the Efficiency of the Modified Sawdust and Rice Bran in Treating the Polluted Aqueous Solutions with Cr (VI)

Zahra Ameri¹, Mehran Hoodaji^{2*}, Majid Rajaie³, Mitra Ataabadi²

1.Ph.D. candidate of Soil Science (Soil chemistry and fertility) Department, Isfahan (Khorasgan) Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran

2. Department of Soil Sciences (Soil chemistry and fertility), Isfahan (Khorasgan) Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran

3.Soil and Water Research Department, Fars Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Shiraz, Iran

Received: 2021/08/10

Revised: 2021/10/19

Accepted: 2021/11/14

Use your device to scan and read the article online



DOI:

10.30495/wej.2023.28651.2326

Keywords:

Modified natural adsorbents, Cr (VI), Adsorption isotherm and kinetics, Polluted aqueous solutions

Abstract

Introduction: This study investigated the possibility and efficiency of absorbing Cr (VI) ions from the polluted water by employing the chemically modified natural adsorbents of sawdust and rice bran. For each adsorbent three chemical modifications were considered (i.e., acid, biochar and alkali) and the impacts of various adsorbents' pH values, dosages, concentrations and contact times were studied.

Methods: The colorimetric method using UV/VIS spectrophotometer was used for Cr determination. Moreover, for analyzing the characteristics of the modified adsorbents, the "Scanning Electron Microscope" and "Fourier-Transform Infrared Spectroscopy" were utilized.

Findings: It was found that the acid sawdust and rice bran had functioned better than the other chemical modifications. In fact, the highest efficiency of Cr (IV) adsorption from the polluted aqueous solutions occurred at pH 2, contact-time of 100 minutes, Cr concentration of 50 mg/L and adsorbent dosage of 2 g/L by acid sawdust (96.73%), biochar sawdust (95.60%), acid rice bran (94.50%), biochar rice bran (94.27%), alkali sawdust (92.36%) and alkali rice bran (88.6%), respectively. The adsorption kinetics was agreeably suited to the equations of pseudo second order while the Freundlich isotherm equation was also suitably expounded the study's findings. The findings depicted that the acid and biochar sawdust and rice bran better than the alkali ones, performed remarkably in the remediation of the wastewater. This would result in the wastewater treatment and its reuse for industrial, agricultural and environmental purposes.

Citation: Ameri Z, Hoodaji M, Rajaie M, Ataabadi M. An Investigation into the Efficiency of the Modified Sawdust and Rice Bran in Treating the Polluted Aqueous Solutions with Cr (VI). Water Resources Engineering Journal. 2023; 15 (55): 92-104.

***Corresponding author:** Mehran Hoodaji

Address: Dept. of Soil Sciences (Soil chemistry and fertility), Isfahan (Khorasgan) Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran

Tell: +989131172651

Email: Mehran.hoodaji1@gmail.com

Extended Abstract

Introduction

Water pollution due to the discharge of wastewater and the improper waste management dangerously affects human health. Heavy metals are one of the most significant contaminations in the Earth's resources whose entry into the ecosystem has been increased significantly. Due to its efficiency and ease of use, "adsorption" has been introduced as a prevalent refining method. In this method, the toxic materials stick to the surface of the adsorbent pores which are in fact water-insoluble compounds. Chemically modified agricultural adsorbents may have higher adsorption capacities than unmodified ones. In effect, this study has put the Cr (VI) removal efficacy of the modified rice bran and sawdust (acid, alkali and biochar) from the polluted aqueous solutions under experiment. Accordingly, the possible effects of different pH values, the adsorbent's dosages, initial concentrations and contact times were focused to achieve the optimal condition for the adsorbing process. The isotherms and kinetics analyses of the modified adsorbents were also investigated.

Materials and Methods

Potassium dichromate, Sodium hydroxide, Nitric acid and 1:5-Diphenylcarbazide ($C_{13}H_{14}N_4O$, CAS Number 140-22-7, Molecular Weight 242.28 g/mole) were the chemicals and reagents utilized for study prepared from valid, academic laboratories. To make the Cr (VI) stock of 1000 mg/L, the exact quantity of potassium dichromate was dissolved in 1000 CC of water which was deionized. The desired concentration of Cr (VI) solution (50, 150 and 200 mg/L) was set by attenuating the solution immediately before utilization. The pH value of the solution was also adjusted employing 0.1 N Sodium hydroxide or 0.1 N of Nitric acid. Scanning Electron Microscope (model S-4160) was used to examine the surface morphology of the adsorbents' samples. FT-IR Spectrometer (model TENSOR, BRUKER) was employed to record the FT-IR spectra of the acid, alkali and biochar modified rice

bran. The regulation of pH in solutions of Cr (VI) was carried out by a pH meter (Eutech, pH 5500 model). The Cr (VI) concentration was measured after the adsorption process by a UV-vis Spectrophotometer (DR 5000, HACH, USA) at 540 nm. Rice bran/sawdust samples were thoroughly washed and dried at 70°C for 24 hours by the oven and then were placed in a desiccator to take the moisture away completely. After drying, the adsorbents were powdered using an electric mill (which was devoid of chromium alloy) and passed through two sieves with 50 and 100-micron meshes. For preparing the acid adsorbents, they were placed in a saturated container (5 cm of 1 M hydrochloric acid on the adsorbent surface) for 24 hours. The suspension was put in shaker for 1 hour by the pace of 150 rpm. The resulting material was filtered by filter paper and thoroughly rinsed with distilled water to equalize the electrical conductivity and the pH of the inlet and outlet water of the filter paper [17]. For modifying alkali adsorbents, they were exposed to saturated NaOH solutions (0.4 mol/L) in a container for 24 hours, rinsed twice and dried at 70 °C for a whole day. To prepare the biochar adsorbents, the samples were placed in an electric furnace in the oxygen in the environment inside the furnace containing raw materials was exhausted or absence of oxygen. They were carefully weighed and poured into containers with lids. In order to create low or no oxygen conditions inside the furnace, several candles were lit so that the remaining its amount was minimized and the conditions for the pyrolysis process were provided. Also, the oven door was completely sealed with refractory grease and the adsorbent samples heated at 700 °C for 3 hours [19]. For scrutinizing the impact of Cr (VI) concentration the concentrations of 50, 150, and 200 mg/L were chosen, moreover, the influence of the contact duration was evaluated using four durations of 20, 40, 80, and 100 minutes. In addition, the effect of the adsorbent's dosage was checked by the dosages of 0.5, 1, and 2 g/L and for determining the effect of pH, the pH values of 2, 4, and 6 were selected. The experiments were carried out in a batch reactor (with a useful volume of 100 mL) for three times at laboratory temperature.

Findings

In this study, removing the Cr (VI) from solutions by the process of adsorption employing modified rice bran and sawdust was examined under various circumstances for optimizing the efficiency of the process. According to results, decreasing Cr (VI) concentration, pH, and increasing the adsorbent dosage were effectively led to the enhancement of the Cr (VI) removal efficacy. It was also found that the modification of the adsorbents with acid was remarkably more promising than the biochar and alkali modifications for the Cr (VI) removal. In fact, the highest efficiency of Cr (VI) adsorption from the polluted aqueous solutions occurred at pH 2, contact-time of 100 minutes, Cr concentration of 50 mg/L and adsorbent dosage of 2 g/L by acid sawdust (96.73%), biochar sawdust (95.60%), acid rice bran (94.50%), biochar rice bran (94.27%), alkali sawdust (92.36%) and alkali rice bran (88.6%), respectively. Comparison of SEM images before and after Cr (VI) adsorption it was revealed that discontinuity and porosity and irregularity and destruction of adsorbents' surfaces were effective for the adsorption of chromium Cr (VI). The adsorption kinetics was agreeably suited to the equations of pseudo second order (almost 1 for all the modified adsorbents) while the Freundlich isotherm equation was also suitably expounded the study's findings.

Discussion

Considering the urgent problem of the limited water resources in the country, the treatment of polluted or wastewater seems to be imperative. Consequently, many researchers have focused on the possibility of wastewater reuse for agricultural purposes. This study has focused on the wastewater treatment as a process which aims to reduce the concentration of pollutants in wastewater to the level allowed by current regulations. Among different treatment conditions, the best treatment efficacy was observed at the optimum condition of pH of 2, the adsorbent dose of 2.0 g/L, the contact duration of 100 minutes and the Cr (VI) concentration of 50 mg/L and for the acidic adsorbents. Treating the polluted wastewater is the most economically justifiable technique for saving the water resources.

Conclusion

The findings imply that the chemically modified organic adsorbents would have promising performance in the remediation of the wastewater containing Cr (VI). Considering the fresh water shortage, treating the polluted water and reusing it seems to be an imperative. Similar studies can be done focusing on the economic benefits of wastewater treatment, adsorbing other contaminants from the polluted water, or examining other organic adsorbents for the treatment process. This may provide insights for overcoming the challenge of water resources shortages and would pave the way for the treated wastewater reuse for industrial, agricultural and environmental purposes.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design and conceptualization: Zahra Ameri, Mehran Hoodaji.

Methodology and data analysis: Majid Rajaie, Mitra Ataabadi.

Supervision and final writing: Zahra Ameri, Mehran Hoodaji.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی عملکرد جاذب‌های طبیعی خاک اره و سبوس برنج اصلاح شده در تصفیه محلول‌های آبی آلوده به کروم شش ظرفیتی

زهرا عامری^۱، مهرا ن هودجی*^۲، مجید رجایی^۳، میترا عطا آبادی^۲

۱. دانشجوی دکتری گروه علوم خاک (شیمی و حاصلخیزی خاک)، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۲. گروه علوم خاک (شیمی و حاصلخیزی خاک)، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۳. گروه تحقیقات آب و خاک، مرکز تحقیقات و آموزش منابع طبیعی و کشاورزی فارس، شیراز، ایران

چکیده

مقدمه: این مطالعه برای ارزیابی جذب یون‌های کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط جاذب‌های طبیعی ارزان قیمت سبوس برنج و خاکاره اصلاح شده به صورت اسیدی، بازی و بیوجار شده طراحی شده است. در این مطالعه، اثرات pH، وزن جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس در جذب کروم مورد بررسی قرار گرفته است.

روش: برای تعیین میزان کروم، روش رنگ سنجی با استفاده از معرف دی فنیل کربازید و دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۵۴۰ نانومتر به کار گرفته شد. همچنین تجزیه و تحلیل خصوصیات جاذب‌های اصلاح شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی مادون قرمز انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاکی از آن بود که بیشترین راندمان جذب کروم در pH برابر با ۲، زمان تماس ۱۰۰ دقیقه، غلظت کروم ۵۰ میلی گرم در لیتر و جاذب ۲ گرم در لیتر به ترتیب در خاکاره اسیدی ۹۶٫۷۳٪، خاکاره بیوجاری ۹۵٫۶۰٪، سبوس برنج اسیدی ۹۴٫۵۰٪، سبوس برنج بیوجاری ۹۴٫۲۷٪، خاکاره بازی ۹۲٫۳۶٪ و در سبوس برنج بازی ۸۸٫۶۰٪ بودند. سینتیک جذب نیز با معادلات شبه مرتبه دوم مطابقت داشت. همچنین، معادله ایزوترم فروندلیچ به طور مناسب داده‌های جذب تعادل را توضیح داد.

نتیجه‌گیری: مقایسه تصاویر SEM جاذب‌ها در قبل و بعد از جذب کروم، حاکی از آن بود که ناپوستگی، تخلل و بی‌نظمی و تخریب سطوح جاذب‌ها بواسطه جذب کروم شش ظرفیتی پدیدار شدند. نتایج همچنین نشان دادند که خاکاره و سبوس برنج اصلاح شده اسیدی، بازی و بیوجار شده ظرفیت چشمگیری در پاکسازی نمونه‌های محلول حاوی کروم شش ظرفیتی دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۱۹

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۰۷/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۲۳

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

10.30495/wej.2023.28651.2326

واژه‌های کلیدی:

جاذب‌های طبیعی اصلاح شده، کروم شش ظرفیتی، ایزوترم جذب و سینتیک، محلول‌های آبی آلوده

* نویسنده مسئول: مهرا ن هودجی

نشانی: گروه علوم خاک (شیمی و حاصلخیزی خاک)، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

تلفن: ۰۹۱۳۱۱۲۶۵۱

پست الکترونیکی: Mehran.hoodaji1@gmail.com

مقدمه

آلودگی آب به دلیل تخلیه فاضلاب و مدیریت نادرست پسماند بر سلامت انسان تأثیرگذار است (۱). فلزات سنگین یکی از مهمترین آلودگی‌ها در منابع آب است حال آنکه ورود فلزات سنگین به اکوسیستم با منشا انسانی به طور قابل توجهی افزایش یافته است (۲). فلزات سنگین به دلیل خاصیت تجمعی می‌توانند به موجودات زنده و سرانجام به انسان منتقل شده (۳) و به دلیل ماهیت غیر قابل تجزیه و سمیت بالا سرطان‌زا هستند. کروم شش ظرفیتی یکی از این فلزات سنگین با میزان سمیت بسیار بالاست (۴).

با توجه به اثرات مضر این فلز و همچنین با توجه به بحران آبی که کشور با آن مواجه است، لزوم پاکسازی پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط و استفاده مجدد از آن‌ها بسیار ضروری به نظر می‌رسد، از این رو، روش‌های مختلفی برای پاکسازی پساب‌ها از جمله روش‌های بیولوژیکی، جذب، اسمز معکوس و استخراج با حلال (۲ و ۵) مورد مطالعه قرار گرفته است. از آنجا که فرایندهای متداول برای حذف کروم از پساب‌های صنعتی بسیار پرهزینه است (۶)، به دلیل کارایی و سهولت، در پژوهش‌های اخیر "جذب" به عنوان یک روش تصفیه ایده آل مطرح شده است (۷ و ۸). در این روش، مواد سمی که در واقع از ترکیبات محلول در آب هستند به سطح منافذ جاذب می‌چسبند.

امروزه جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی (از جمله کیتوزان، اکسی هومیلیت، خاکستر فرار، زغال چوب، برنج، جو و کاه گندم و خاک اره برای از بین بردن آلاینده‌های آلی و غیر آلی) به جای کربن فعال تجاری به دلیل فراوانی و ارزانی در بین محققان بسیار پرطرفدارند (۹) چرا که از عواملی مانند ظرفیت جذب بالا، هزینه کم، سازگاری با محیط زیست، دسترسی فراوان و کارایی و اثربخشی بالا برخوردارند (۱۰ و ۱۱) و (۱۲). از بین جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس می‌توان به پسماندهای کشاورزی مانند خاک‌اره و سبوس برنج و بیوجار حاصله از آن‌ها اشاره کرد. جاذب‌های اصلاح شده شیمیایی ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب‌های اصلاح نشده دارند (۱۳) و می‌توان با استفاده از مواد شیمیایی اصلاح کننده مختلف مانند هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، اسید تارتاریک و فرمالدئید موجب حذف ترکیبات آلی محلول و افزایش کارایی جذب فلز در پساب‌های آلوده شد (۱۴ و ۱۵). بیوجار همچنین یکی دیگر از جاذب‌های آلی کم هزینه است که به دلیل مشخصات خاص سطح ویژه اخیراً برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۶). هدف این مطالعه بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی آلوده با استفاده از خاک‌اره و سبوس برنج اصلاح شده با اسید، باز و بیوجاری بوده است. در این پژوهش، اثر پارامترهای مختلف مانند pH، وزن جاذب، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و ایزوترم و سینتیک جذب جاذب‌های اصلاح شده بررسی شد. وجه تمایز این پژوهش با سایر مطالعات انجام شده در این حوزه آنست که این پژوهش عملکرد جاذب‌های اصلاح شده را هم به صورت مستقل و هم در مقایسه با حالت‌های اصلاح شده سایر جاذب‌ها مورد بررسی قرار داده است. علاوه بر این، شرایطی که برای تیمارهای مورد استفاده این پژوهش در نظر

گرفته شده تلفیقی از تیمار های به کاررفته در پژوهش‌های همراستای گذشته است.

مواد و روش‌ها

دی کرومات پتاسیم، هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک و ترکیب ۱ و ۵ دی فیل کربازید (C13H14N4O، شماره CAS 140-7-22، وزن مولکولی ۲۴۲،۲۸ گرم در مول)، مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده این پژوهش بودند. برای تولید محلول استوک کروم شش ظرفیتی (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، مقدار دقیق دی کرومات پتاسیم در ۱۰۰۰ سی سی آب دیونیزه شده حل شد. غلظت‌های محلول کروم شش(۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) با رقیق کردن محلول بلافاصله قبل از استفاده تنظیم شدند. مقدار pH محلول نیز با استفاده از هیدروکسید سدیم ۱۰، نرمال یا اسید نیتریک ۰،۱ نرمال تنظیم شد. برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل S-4160) و برای ثبت طیف‌های FTIR از سبوس برنج و خاک‌اره اصلاح شده اسیدی، بازی و بیوجاری طیف سنج FTIR (مدل BRUKER، TENSOR) مورد استفاده قرار گرفتند حال آنکه تنظیم pH در محلول‌های کروم توسط یک pH متر (Eutech، مدل ۵۵۰۰ pH) انجام گرفت. غلظت کروم شش ظرفیتی پس از فرآیند جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis (DR 5000، HACH، آمریکا) در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نمونه‌های سبوس برنج و خاک‌اره کاملاً شسته و به مدت یک روز در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس در دیسکاتور قرار داده شد تا رطوبت آن‌ها به طور کامل گرفته شود. پس از آن، جاذب‌ها با استفاده از آسیاب برقی پودر گردیده و از دو الک با اندازه ۵۰ و ۱۰۰ میکرونی عبور داده شدند. برای اصلاح جاذب‌ها با اسید، جاذب‌ها به مدت ۲۴ ساعت درون ظرفی به صورت اشباع درون ۵ سانتی متر اسید کلریدریک ۱ مولار، قرار داده شدند. سپس این سوسپانسیون‌ها به مدت ۱ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در شیکر قرار گرفت. مواد بدست آمده روی کاغذ صافی و اتمن صاف شده و کاملاً با آب مقطر شسته شدند (۱۷). برای اصلاح جاذب‌ها با باز، مواد به مدت ۲۴ ساعت در معرض محلول‌های اشباع NaOH ۰،۴ مول بر لیتر قرار داده شدند و پس از دو بار شستشو در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت یک روز کامل خشک شدند (۱۸). برای تهیه جاذب‌های بیوجاری، نمونه‌ها با دقت توزین و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در غیاب اکسیژن در کوره برقی قرار داده شدند. به منظور ایجاد شرایط کم اکسیژن در داخل کوره، چندین شمع روشن شد تا اکسیژن در محیط داخل کوره به حداقل رسیده و شرایط فرآیند تولید پیرولیز فراهم شود، همچنین درب کوره کاملاً با گریس نسوز درز گیری شد (۱۹).

برای بررسی دقیق تأثیر غلظت، غلظت‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم کروم در لیتر، (۲۰) برای ارزیابی تأثیر مدت تماس چهار بازه زمانی ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه، برای مطالعه اثر دوز جاذب، دوزهای ۰،۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر و برای تعیین اثر احتمالی pH، مقادیر ۲، ۴ و ۶ انتخاب

C-H مربوط می‌شود. جذب کششی C-O، در ناحیه 1000 cm^{-1} تا 1450 cm^{-1} وجود گروه عاملی C-O را تأیید می‌کند. همچنین پیک در فرکانس 1420 cm^{-1} بیانگر کشش نامتقارن در گروه متیل موجود در ترکیب است. طیف در فرکانس 1594 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی C=C آروماتیک و پیک در طول موج های 400 cm^{-1} تا 800 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات فلزی Na-O می‌شود. در خاکاره بیوپلاری نمودار ۳ رنگ سبز قبل از جذب و رنگ صورتی بعد از جذب را نشان می‌دهد که یک پیک ضعیف در ناحیه 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H و در 1696 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C=O است. پیک در 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H، در 1176 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند C-N آمین نوع دوم می‌باشد. همچنین در 1150 cm^{-1} پیک شانه‌ای می‌تواند ناشی از ارتعاش کششی C-O الکل نوع سوم و در 700 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} مربوط به جایگزینی حلقه‌های آروماتیک است (۲۱).

برای سبوس اسیدی، نمودار ۴ رنگ قرمز نشانگر طیف قبل از جذب و رنگ مشکی نشانگر طیف بعد از جذب است. پیک قوی در 1021 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O در ساختار C-O-C، همچنین پیک با شدت متوسط در ناحیه 3300 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی O-H بین مولکولی و پیک سه‌شاخه‌ای در فرکانس 2921 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H و در 1740 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C=O و مربوط به گروه‌های کربونیل استرهای استیل و اورونیک هستند که در ساختار همی سلولز موجودند. اتصال میان کربوکسیل‌های ساختار لیگنین نیز امکان پذیر است. پیک‌ها در 1500 cm^{-1} تا 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O مزدوج شده و در 1239 cm^{-1} ناشی از ارتعاش در صفحه O-H که مربوط به ساختارهای اسیدی و در 1158 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خشی C-OH می‌باشند. در سبوس بازی نمودار ۵ رنگ سبز قبل از جذب و رنگ قرمز بعد از جذب را نشان می‌دهد که پیک قوی در 1021 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O در ساختار C-O-C است. همچنین پیک با شدت متوسط در ناحیه 3300 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی O-H بین مولکولی است. پیک سه‌شاخه‌ای قوی در فرکانس 2921 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H و در 1744 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C=O است که مربوط به گروه‌های کربونیل استرهای استیل و اورونیک هستند. پیک‌ها در 1500 cm^{-1} تا 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O مزدوج شده و در 1240 cm^{-1} ناشی از ارتعاش در صفحه O-H که مربوط به ساختارهای اسیدی است. همچنین در 1151 cm^{-1} ناشی از ارتعاش خشی C-OH می‌باشد. در سبوس بیوپلاری نیز نمودار ۶ رنگ بنفش نشانگر طیف قبل از جذب و رنگ قهوه ای نیز نشانگر طیف بعد از جذب است همان طور که مشاهده میشود پیک ضعیفی در ناحیه 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H و طول موج 2898 cm^{-1} بیانگر کشش نامتقارن C-H اشاره دارد زیرا پیک در 2700 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} به گروه C-H مربوط می‌شود. پیک‌ها در 1696 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C=O، در 1126 cm^{-1} و 1103 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H و در 1103 cm^{-1} و 1126 cm^{-1}

شدند. لازم به ذکر است که همه آزمایشات با ۳ بار تکرار در دمای آزمایشگاه انجام و نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شدند.

غلظت کروم را می‌توان با اکسید نمودن ۱ و ۵ دی فنیل کاربازید به ۱ و ۵ دی فنیل کاربازون و تولید رنگ ارغوانی تشخیص داد. از محلول ۱ و ۵ دی فنیل کاربازید ۲۰۰ میکرولیتر به یک بالن ۱۰ میلی لیتری منتقل شد و سپس ۱ میلی لیتر از محلول تعادل و ۵ قطره از محلول HNO_3 ۱ نرمال (برای ثابت نگه داشتن pH در حدود ۲) به آن اضافه شد و در نهایت محلول به حجم ۱۰ میلی لیتر رسید و به رنگ ارغوانی درآمد. سپس مقدار مناسبی از آن به کووت انتقال یافت و غلظت باقیمانده کروم شش ظرفیتی در محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج 540 nm اندازه‌گیری شد (۲۰)، سرانجام، (R) و (qe)، بیانگر بازده حذف و ظرفیت جذب به شرح زیر محاسبه شد:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

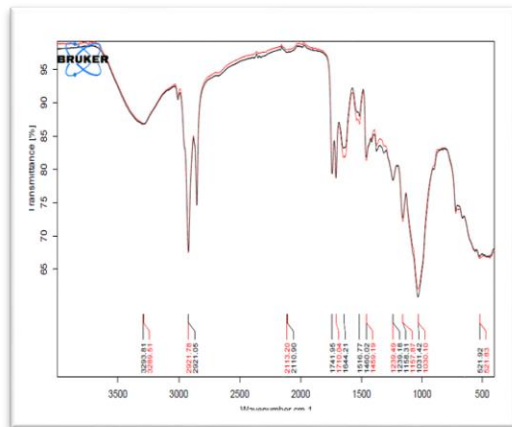
$$qe = \frac{(C_0 - C_t)M}{V} \quad (2)$$

شایان ذکر است که برای آنالیز داده‌ها از نرم افزارهای اکسل و سس استفاده شدو مقایسه میانگین‌ها نیز با کمک آزمون آنالیز واریانس‌ها و ضریب خی انجام گردید. همچنین برای ارزیابی مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب از روش رگرسیون خطی استفاده شد. نمونه‌های بهینه برای آنالیز ایزوترم در غلظت‌های مختلف اولیه کروم (دو غلظت پایینتر (۱۰ و ۳۰) و دو غلظت بالاتر (۷۰ و ۱۰۰) از غلظت بهینه ۵۰ میلی گرم در لیتر) اندازه‌گیری شدند. آنالیزهای سینتیک نیز در شرایط آزمون بهینه در سه بازه پایینتر (۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه) و چهار بازه بالاتر (۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰ و ۴۸۰ دقیقه) از زمان بهینه ۱۰۰ دقیقه بررسی شدند.

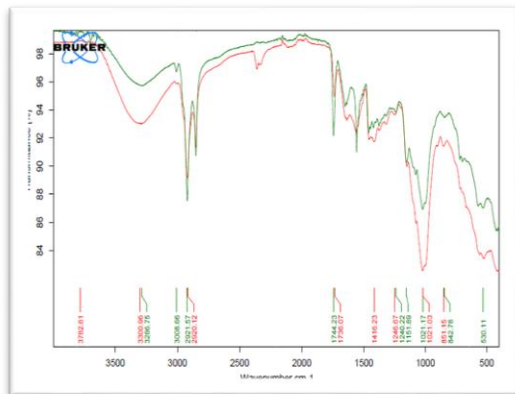
نتایج

شکل ۱ طیف FTIR قبل و بعد از فرایند جذب، چندین گروه عاملی را در سطح جاذب‌ها نشان می‌دهد. در نمودار ۱ رنگ نارنجی قبل از جذب و رنگ قهوه‌ای بعد از جذب را نشان می‌دهد. در خاکاره اسیدی فرکانس‌ها در محدوده 3100 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH- می‌باشند. همچنین، فرکانس 3332 cm^{-1} بیانگر وجود گروه عاملی و طول موج 2891 cm^{-1} بیانگر کشش نامتقارن C-H است چراکه پیک در فرکانس‌های 2700 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} به گروه C-H مربوط می‌شود. جذب کششی C-O که در ناحیه 1000 cm^{-1} تا 1450 cm^{-1} ظاهر می‌شود وجود گروه عاملی C-O را تأیید می‌کند. طیف موجود در فرکانس 1594 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی C=C آروماتیک، پیک در طول موج های 600 cm^{-1} تا 850 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات O-HCl و در فرکانس 1731 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O می‌باشد. برای خاکاره بازی نمودار ۲ رنگ بنفش قبل از جذب و رنگ صورتی بعد از جذب را نشان می‌دهد که فرکانس-های 3100 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH- می‌باشند. در این طیف، فرکانس 3330 cm^{-1} به گروه عاملی مرتبط است. همچنین طول موج 2888 cm^{-1} بیانگر کشش نامتقارن C-H است زیرا که موقعیت پیک در فرکانس‌های 2700 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} به گروه

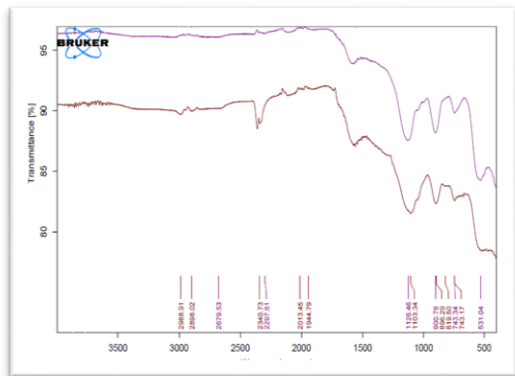
ناشی از ارتعاش کششی پیوند C-N آمین نوع دوم می‌باشد. پیک‌ها در 700 تا 1000 cm^{-1} مربوط به جایگزینی حلقه‌های آروماتیک می‌باشند. حال از آنجایی که مهمترین ماده در ساختار سبوس و خاک‌اره لیگنین و همی سلولز حاوی لیگنین می‌باشد و در ساختار لیگنین گروه‌های کربوکسیل و استری وجود دارد اصلاحات اسیدی و بیوجاری با تقویت این گروه‌ها بر هم‌کنش میان گروه‌های عاملی C=O و فلزات را افزایش می‌دهند و حذف بیشتر فلزات را نسبت به حالت‌های بازی سبب می‌شوند. تغییرات در نواحی مختلف نمودار در قبل و بعد از جذب به در ناحیه‌ی 1700 cm^{-1} بیانگر پیوند بیشتر C=O گروه‌های کربونیل نسبت به سایر گروه‌های عاملی در سطح سبوس و موثر بودن فرایند جذب است (۲۲ و ۲۱).



۴



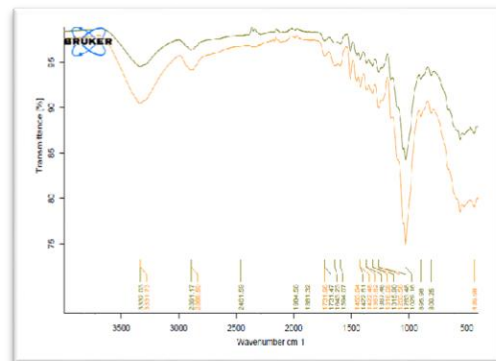
۵



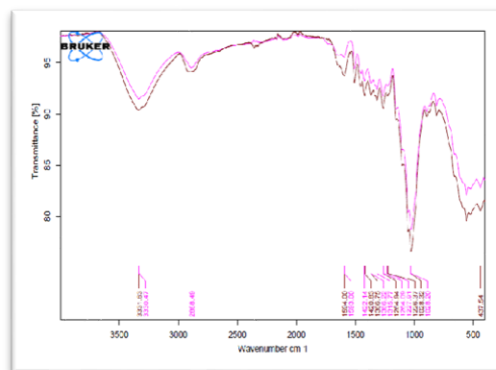
۶

شکل ۱- طیف FTIR خاک‌اره و سبوس برنج اصلاح شده. (۱) خاک‌اره اسیدی (۲) خاک‌اره بازی (۳) خاک‌اره بیوجاری (۴) سبوس اسیدی، (۵) سبوس بازی و (۶) سبوس بیوجاری

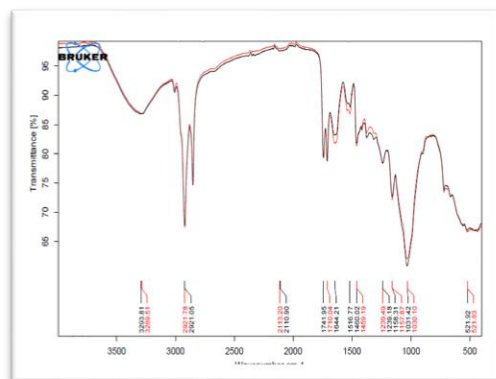
نتایج مربوط به اصلاح جاذب‌ها قبل و بعد از جذب کروم شش ظرفیتی بصورت تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۲ ارائه شده‌اند. تصاویر حاکی از تغییر در سطوح تمام جاذب‌ها بعد از جذب کروم شش ظرفیتی متناظر نوع جاذب اصلاح شده بودند. در سطح جاذب‌ها قبل از فرایند جذب هیچ گونه بی‌نظمی و تخریبی دیده نمی‌شود. فرایند جذب باعث ایجاد منافذ و حفره‌های بیشتر و همچنین تخریب و ایجاد بی‌نظمی در



۱



۲



۳

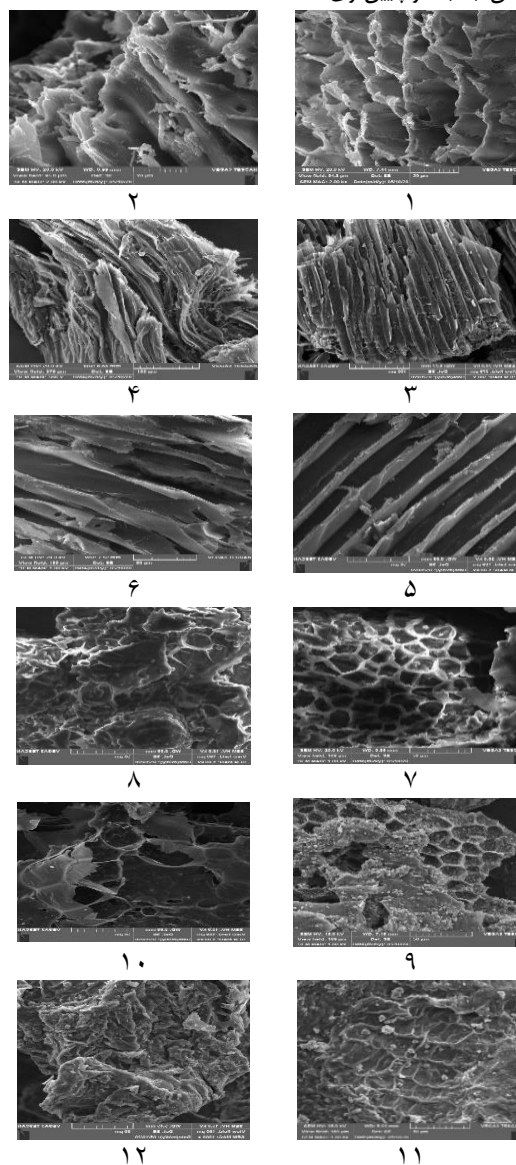
پس از اعمال اصلاحات اسیدی، بازی و بیوچاری در سبوس برنج و خاکاره تاثیر آن با اندازه‌گیری حذف کروم شش ظرفیتی سنجیده شد. بیشترین و کمترین بازده حذف به ترتیب توسط خاکاره اسیدی و سبوس برنج بازی مشاهده شد. بعد از خاکاره اسیدی بیشترین راندمان حذف به ترتیب به خاکاره بیوچاری، سبوس برنج اسیدی، سبوس برنج بیوچاری و خاکاره بازی تعلق داشت. اصلاح جاذب‌ها توسط NaOH به طور قابل توجهی باعث کاهش کارایی حذف کروم شش شد (۱۶). این امر می‌تواند به دلیل تخریب ساختار فیبر توسط اصلاح بازی باشد که به موجب آن لیگنین (به عنوان یک جز اصلی از جاذب‌های طبیعی) به راحتی حل می‌شود. در مقابل، اصلاح جاذب‌ها توسط اسید کلریدریک به دلیل حذف ترکیبات آلی محلول و افزایش محسوس کارایی جذب فلز باعث افزایش حذف کروم شش ظرفیتی شد (۱۴). تبدیل جاذب‌ها به بیوچار تقریباً به اندازه اصلاح اسیدی در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی موثر بود. نتایج تجزیه واریانس مربوط به اثر برهم‌کنشی متغیرها بر راندمان جذب کروم شش ظرفیتی در جدول ۱ ارائه شده است. شاخص معناداری برای تمامی متغیرهای مورد بررسی معنی‌دار بود ($P = 0,0001$). برهم‌کنش این متغیرها عملکرد متفاوتی را برای بازده جذب ایجاد کرد که فقط تأثیرات معنی‌دار آماری نشان داده شده است.

جدول ۱- تجزیه واریانس مربوط به اثر برهم‌کنشی متغیرها بر راندمان جذب

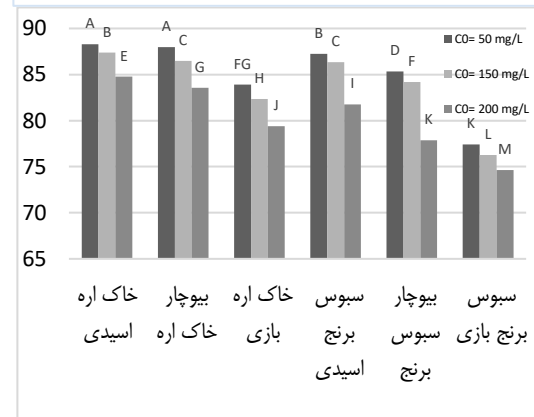
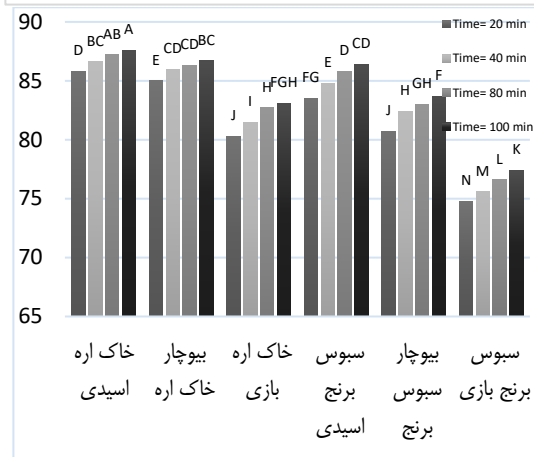
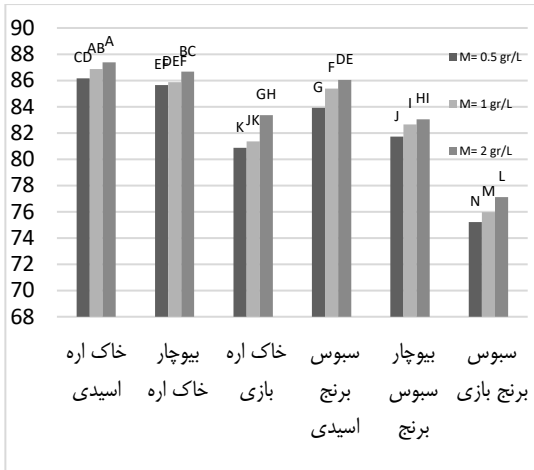
منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات راندمان جذب	ارزش F	شاخص معناداری
نوع جاذب	۵	۴۹۹۸,۱۳	۱۱۱۶,۹۲	$0,0001 <$
pH	۲	۲۹۹۵۳,۷۹	۶۶۹۳,۷۱	$< 0,0001$
زمان	۳	۵۵۸,۵۷	۱۲۴,۸۲	$< 0,0001$
جرم جاذب	۲	۴۵۷,۹۷	۱۰۶,۳۷	$< 0,0001$
غلظت	۲	۳۸۷۴,۶۶	۸۶۵,۸۶	$< 0,0001$
pH/جاذب	۱۱	۱۷۹,۸۲	۴۰,۱۹	$< 0,0001$
جاذب/زمان	۱۶	۷,۶۷	۱,۷۲	۰,۰۳۸۲
جاذب/جرم	۱۰	۱۴,۰۶	۳,۱۴	۰,۰۰۰۶
جاذب/غلظت	۱۰	۱۰۰,۳۱	۲۲,۴۲	$< 0,0001$
PH-غلظت	۴	۴۱,۱۵	۹,۲۰	$< 0,0001$
زمان/جرم	۶	۱۶,۹۲	۳,۷۸	۰,۰۰۱۰
زمان/غلظت	۶	۳۷,۸۴	۸,۴۶	$< 0,0001$
جاذب/pH/جرم	۲۰	۸,۵۱	۱,۹۰	۰,۰۰۹۵
جاذب/PH/غلظت	۲۰	۲۸,۱۱	۶,۲۸	$< 0,0001$

برای بررسی اثر pH، سه مقدار ۲، ۴ و ۶ برای محلول‌های آبی آلوده در نظر گرفته شد. در اغلب موارد با افزایش pH میزان جذب یون

سطح جاذب‌ها بوده است. بطوری که در جاذب‌های اصلاح شده با اسید تغییر و تخریب سطوح بعد از جذب کروم شش ظرفیتی بیشتر از جاذب‌های بیوچاری و بازی بوده است. در سه نوع جاذب مربوط به خاکاره قبل از جذب ساختار لایه‌ای و شبکه‌ای منظم و همچنین در سه نوع جاذب سبوس برنج نیز قبل از جذب ساختار اسفنجی لانه زنبوری به وضوح قابل رویت است. که بعد از جذب کروم شش ظرفیتی ساختارهای منظم و لایه‌ای و شبکه‌ای در خاکاره‌ها و ساختار منظم اسفنجی و لانه زنبوری در سبوس برنج‌ها تخریب شده و بصورت ساختار نامنظمی در آمده است که بیانگر جذب کروم شش ظرفیتی توسط جاذب‌ها است. هر چه سطحی کمتر تخریب شده باشد نشانگر خلل و فرج کمتر و راندمان جذب فلز پایین‌تری است.



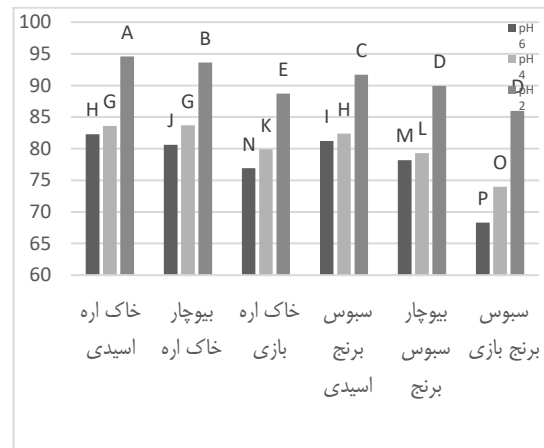
شکل ۲- تصاویر SEM برای خاکاره و سبوس برنج اصلاح شده، (۱، ۲) قبل و بعد از جذب خاکاره اسیدی، (۳، ۴) قبل و بعد از جذب خاکاره بیوچاری، (۵، ۶) قبل و بعد از خاکاره بازی، (۷، ۸) قبل و بعد سبوس اسیدی، (۹، ۱۰) قبل و بعد از سبوس بیوچاری و (۱۱، ۱۲) قبل و بعد از سبوس بازی



شکل ۳- اثرات متقابل متغیرهای مورد مطالعه بر حذف کروم شش ظرفیتی (۱) تاثیر پ-هاس بر راندمان جذب کروم در جاذب‌های مورد استفاده (۲) تاثیر جرم جاذب بر راندمان جذب کروم در جاذب‌های مورد استفاده (۳) تاثیر زمان تماس بر راندمان جذب کروم در جاذب‌های مورد استفاده (۴) تاثیر غلظت اولیه کروم بر راندمان جذب کروم در جاذب‌های مورد استفاده

پس از انجام آزمایش‌ها شرایط بهینه برای متغیرهای مختلف مشخص شدند که بهترین اثر حذف با pH ۲، دوز ۲ گرم بر لیتر، غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر و در طی ۱۰۰ دقیقه تماس بدست آمد. بر اساس جدول ۲ خاک اره اسیدی نسبت به جاذب‌های دیگر به صورت معنی

محلول کروم به مقدار قابل توجهی کاهش یافت. تغییرات بارزده جذب در جاذب‌های طبیعی برای pH برابر ۲ معادل ۹۹٫۷۷٪ و در pH برابر ۶ معادل ۷۷٫۹۱٪ بود. همراستا با (۲۳ و ۲۴ و ۲۵). در pH اسیدی، یون‌های H⁺ بارهای منفی سطح خارجی جاذب را خنثی و یامثبت می کنند و با جذب الکترواستاتیک، جذب یون‌های کروم را به طور موثر افزایش می دهند (۲۶). برای بررسی تاثیر میزان جاذب از دوزهای ۰٫۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر استفاده شد. افزایش جرم جاذب از ۰٫۵ به ۲ گرم بر لیتر، میزان حذف کروم شش ظرفیتی در محلول از ۸۱٫۰۱ به ۸۳٫۹۴ درصد افزایش داد. این رویداد بدین صورت قابل توجیه است که با افزایش جرم جاذب، تعداد سایت‌های در دسترس و میزان دسترسی کروم شش ظرفیتی به مکان‌های جذب به منظور انجام فرآیند جذب افزایش یافته و در نتیجه بارزده جاذب‌ها در جذب آلاینده افزایش می-یابد (۲۷ و ۲۸). غلظت اولیه آلاینده یکی از مهمترین عامل‌های موثر بر فرایند جذب می باشد، بدین منظور غلظت‌های متفاوتی (از ۵۰ تا ۲۰۰ mg/L) از کروم شش ظرفیتی در فرایند جذب به وسیله جاذب‌ها مورد آزمایش قرار گرفت. یافته‌ها نشان می دهد که با افزایش غلظت کروم از ۵۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، درصد جذب کروم با استفاده از تمام جاذب‌های اسیدی و بازی و بیوچار به طور معنی‌داری کاهش یافت این بدان معناست که بارزده جذب با غلظت اولیه مرتبط است (۲۹). چرا که جاذب‌ها دارای سایت‌های جذب محدود و مشخص هستند و غلظت‌های کم سایت‌های جذب بیشتری در سطح جاذب در دسترس هستند و باعث می شوند که آلاینده به سرعت جذب شده و میزان حذف به طور محسوسی افزایش یابد (۳۰ و ۳۱). میزان جذب کروم برای همه جاذب‌ها مستقیما به زمان تماس مرتبط بود. افزایش زمان تماس از ۲۰ به ۱۰۰ دقیقه منجر به افزایش بارزده جذب از ۸۱٫۶۸ به ۸۴٫۱۴ درصد شد. چراکه با افزایش زمان تماس احتمال برخورد ملکول‌های آلاینده با جاذب افزایش یافته و در نتیجه کارایی حذف افزایش و میزان آلاینده باقی مانده در محلول کاهش می یابد. به دلیل وجود سایت‌های جذب خالی، در ۲۰ دقیقه اول، بیش از ۸۰٪ کروم جذب شد و مطابق با (۳۲) میزان جذب پس از ۱۰۰ دقیقه تغییر زیادی نکرد. شکل ۳ تاثیرات متقابل متغیرهای مورد مطالعه بر حذف کروم شش ظرفیتی را نشان می دهد.



$$\ln\left(1 - \frac{qt}{qe}\right) = -K1t \quad (3)$$

مقادیر R^2 به دست آمده (به ترتیب ۰,۸۸، ۰,۸۶، ۰,۸۴، ۰,۸۸، ۰,۸۸، ۰,۹۴ و ۰,۸۹) برای خاکاره اسیدی، بیوجاری و بازی و سبوس برنج اسیدی، بیوجاری و بازی (قابل قبول نبود. در نتیجه، معادله شبه مرتبه دوم مور استفاده قرار گرفت:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K2qe2} + \frac{1}{qt}t \quad (4)$$

مقادیر R^2 برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای همه جاذب‌های اصلاح شده ۱,۰ بود. مقادیر R^2 به اندازه مطلوب بالا و از شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند. در حقیقت، سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۱۲).

داری جاذب بهتری بوده است. همچنین علاوه بر جاذب‌های اصلی، خاک اره و سبوس برنج اصلاح نشده نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شدند. راندمان جذب کروم شش ظرفیتی برای نمونه‌های شاهد در شرایط بهینه به ترتیب برای خاکاره اصلاح نشده ۹۳,۸۹٪ و برای سبوس برنج اصلاح نشده ۹۰,۱۸٪ بدست آمد.

مطالعات ایزوترم و سینتیک

ایزوترم‌های تعادلی جذب، با رسم غلظت آلاینده در فاز جامد در مقابل غلظت کروم در فاز مایع ارائه می‌گردند (۳۳). با مطالعه ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ، ایزوترم جذب با ضریب همبستگی بالاتر از مدل فروندلیچ پیروی کرد. مقادیر R^2 برای جذب کروم توسط جاذب‌های اصلاح شده خاکاره اسیدی، خاکاره بیوجاری، خاکاره بازی، سبوس اسیدی، سبوس بیوجاری و سبوس بازی برای ایزوترم فروندلیچ ۰,۹۹ بود حال آنکه این اعداد برای مدل لانگمویر به ترتیب ۰,۸۵ و ۰,۸۸، ۰,۷۹، ۰,۸۸، ۰,۹۰، ۰,۹۱ بودند.

مدل‌های سینتیکی برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب مانند جذب در سطح، واکنش‌های شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ مورد استفاده قرار می‌گیرند. معادله شبه مرتبه اول به شرح زیر محاسبه شد:

جدول ۲- نتایج در شرایط بهینه برای جاذب‌های اصلاح شده

شاخص معناداری	ارزش F	راندمان جذب %	زمان	غلظت	جرم جاذب	pH	نوع جاذب
۰,۰۰۰*	۲۳,۵۶۴۷	۹۶,۷۳۷	۱۰۰	۵۰	۲	۲	خاک اره اسیدی
۰,۰۴۳۲*	۱۳,۸۷۶۵	۹۲,۳۶۰	۱۰۰	۵۰	۲	۲	خاک اره بازی
۰,۰۰۰۱*	۳۴,۹۸۰۷	۶۰,۹۹۵	۱۰۰	۵۰	۲	۲	خاک اره بیوجاری
۰,۰۰۰*	۲۱,۴۵۵۶	۹۴,۵۰۲	۱۰۰	۵۰	۲	۲	سبوس برنج اسیدی
۰,۰۳۹۸*	۱۶,۴۵۶۷	۸۸,۶۰۱	۱۰۰	۵۰	۲	۲	سبوس برنج بازی
۰,۰۰۰*	۲۶,۵۵۵۳	۹۴,۲۷۵	۱۰۰	۵۰	۲	۲	سبوس برنج بیوجاری

یافته‌ها نشان دادند که اگرچه هر شش جاذب طبیعی مورد استفاده در این مطالعه (خاک اره اسیدی، خاک اره بیوجاری، خاک اره بازی، سبوس اسیدی، سبوس بیوجاری و سبوس بازی) از کارایی قابل قبولی در جذب کروم برخوردار بوده و عملکرد مناسبی در تصفیه محلول‌های آلوده حاوی کروم شش ظرفیتی داشتند، اصلاح بوسیله اسید و بیوجار هم در مورد خاکاره و هم در مورد سبوس برنج نسبت به اصلاح با باز موفقتر بوده و بالاترین راندمان حذف مربوط به خاک اره اسیدی است. همچنین، سینتیک جذب برای معادلات شبه مرتبه دوم مناسب بود در حالی که مدل ایزوترم فروندلیچ روند جذب تعادل را به درستی توضیح داد. همچنین تصاویر SEM بیانگر تغییر شکل ظاهری جاذب‌ها و نامنظم شدن آن‌ها بعد از جذب کروم است که با افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی و راندمان جذب به خصوص در جاذب‌های اسیدی و بیوجاری رابطه مستقیمی دارد. به نظر می‌رسد استفاده از جاذب‌های طبیعی خاک اره و سبوس برنج اصلاح شده برای تصفیه محلول‌های آبی آلوده به کروم شش ظرفیتی علاوه بر اقتصادی بودن به علت در دسترس بودن جاذب‌ها و سهولت

بحث و نتیجه‌گیری

به منظور حل مشکل محدودیت منابع آب و تصفیه فاضلاب‌ها یا پساب‌ها، بسیاری از پژوهشگران بر احتمال استفاده مجدد از پساب‌ها و یا آب‌های آلوده برای اهداف کشاورزی و صنعتی متمرکز شده‌اند. در میان روش‌های مختلف پاکسازی، "جذب" به دلیل کارایی بالا و هزینه کم و دسترسی فراوان خصوصاً در مورد جاذب‌های آلی طبیعی و ارزان قیمت مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند.

این پژوهش حذف کروم شش ظرفیتی را از محلول‌های آلوده با استفاده از فرآیند جذب با کمک خاک اره و سبوس برنج اصلاح شده تحت شرایط مختلف برای بهینه‌سازی بازدهی فرآیند جذب مورد بررسی قرار داد. با توجه به نتایج کاهش غلظت کروم، pH و افزایش دوز جاذب و زمان به طور موثر منجر به افزایش کارایی جذب کروم شدند. بهترین بازده (بیش از ۹۶٪) در pH برابر با ۲، دوز جاذب ۲ گرم بر لیتر، مدت تماس ۱۰۰ دقیقه و غلظت کروم ۵۰ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده‌پردازی: زهرا عامری و مهرا ن هودجی
روش‌شناسی و تحلیل داده‌ها: مجید رجایی و میترا عطا آبادی
نظارت و نگارش نهایی: زهرا عامری و مهرا ن هودجی

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

فرآیند اصلاح کردن آنها روشی مناسب برای بازیافت آبهای آلوده و استفاده مجدد از آن در مصارف کشاورزی است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

References

1. Montanher, S., Oliveira, E., Rollemberg, M. 2005. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*. 17: 207-211.
2. Almasi, A., Dargahi, A., Ahagh, M., Janjani, H., Mohammadi, M., Tabandeh, L. 2016. Efficiency of a constructed wetland in controlling organic pollutants, nitrogen, and heavy metals from sewage. *Journal of chemical and pharmacological sciences*. 9: 2924-2928.
3. Alavi, S., Shamshiri, S., Pariz, Z., Dargahi, A., Mohamadi, M., Fathi, S., Amirian, T. 2016. Evaluating the palm leaves efficiency as a natural adsorbent for removing cadmium from aqueous solutions: Isotherm adsorption study. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 8: 13919-13929.
4. Esfahani, A.R., Zhang, Z., Sip, Y.L., Zhai, L., Sadmani, A. 2020. Removal of heavy metals from water using electrospun polyelectrolyte complex fiber mats. *Journal of Water Protecting Engineering*. 37: 101-138.
5. Dargahi, A., Golestanifar, H., Darvishi, P., Karam, A. 2015. An investigation and comparison of removing heavy metals (lead and chromium) from aqueous solutions using magnesium oxide nanoparticles. *Polish Journal of Environmental studies*. 25(2): 557-563.
6. Wang, Z., He, Z. 2020. Frontier review on metal removal in bioelectrochemical systems: mechanisms, performance, and perspectives. *Journal of Hazardous Materials* 56: 100-112.
7. Munyengabe, A., Zvinowanda, C.Z., vimba, J.N., Ramontja, J. 2020. Innovative oxidation and kinetic studies of ferrous ion by sodium ferrate (VI) and simultaneous removal of metals from a synthetic acid mine drainage. *Physics and Chemistry of the Earth*. 56: 102-132.
8. Tahir, N., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Noreen, S. 2017. Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. *International Journal of Biological Macroscopy*. 94: 210-220.
9. Butt, H., Graf, K., Kappl, M. 2003. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 1st Ed. USA: Wiley Publications.: pp.76-89.
10. Samadani Langeroodi, N., Tahery, F., Mehrani, S. 2015. Thermodynamic and kinetic investigation of citric acid adsorption by rice bran. *Nova Biological Report*. 2: 166-175.
11. Bhatti, H.N., Jabeen, A., Iqbal, M., Noreen, D.S., Naseem, Z. 2017. Adsorptive behavior of rice bran-based composites for malachite green dye: isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of molecular liquids*. 23 (7): 322-333. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.mo lliq.2017.04.033>
12. Wannagah, W.S., Hanafiah, M.A. 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Biological Technology*. 99: 3935-3948.
13. Acharya, J., Kumar, U., Rafi, P.M. 2018. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Chemically Modified Agricultural Waste Material as Potential

- Adsorbent-A Review. *International Journal of Current Engineering and Technology*. 8(3): 526-530.
14. Bansal, M., Garg, U., Diwan, S., Garg, V.K. 2009. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. 16: 312-320.
 15. Zhang, X., Zhang, L., Li, A. 2018. Eucalyptus sawdust derived bio-char generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal. *Journal of Environmental Management*. 20: 989-998.
 16. Elhami, S., Bahadori, A. 2015. Using Modified Sawdust for Removal of Chromium (VI) from aqueous solutions. *Biological Forum*. 2015. 7(2): 47-51.
 17. Bijani, M.; Hayati, D., and Abdolvand, M. 2012. Conflict in water utilization in Dorodzan dam irrigation network (views of regional water experts). *Environmental Sciences*, 10(1): 59-78. [In Persian].
 18. Wang, H., Zhang, M., Qi, L. 2019. Removal efficiency and mechanism of chromium from aqueous solution by maize straw biochar derived from different pyrolysis temperatures. *Water*, 11(4): 781-794 .
 19. Kim, K.H., Kim, J.Y., Cho, T.S., Choi, J.W. 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Biological Technology*. 11(8): 158-162.
 20. Davoudi, M., Alidadi, H., Mehrabpour, M., Dolatabadi, M. 2017. The Study of Efficacy of Sawdust *Melia Azedarach* for Dye & Heavy Metal Removal from Textile Industry Effluents. *Journal of Health Souvenir*. 3(2): 56-69.
 21. Singh, R., Misra, V., Singh, R.P. 2011. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nano Research*. 13:4063-4073. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0350-y>.
 22. Claoston, N., Samsuri, A. W., Husni, M.H., Amran, M.S. 2014. Effects of Pyrolysis temprature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. *Waste management and Research*. 32: 331-342.
 23. Hosseini, S.M., Farrokhiyan, F.A., Babaei, A.A., Heidarzadeh, F. 2013. Removal of cu (ii) from aqueous solution by modified tea waste with magnetic nanoparticles. *Journal of Water and Waste*. 24(4): 112-119.
 24. Fu, W., Huang, Z. 2018. Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide for the removal of Cu (II), Cd (II), Pb (II), and Hg (II) ions from aqueous solution. *Synthesis, adsorption, and regeneration*. *Chemosphere*. 20: 449-456.
 25. Chen, C., Zhao, P., Li, Z., Tong, Z. 2015. Adsorption behavior of chromium (VI) on activated carbon from eucalyptus sawdust prepared by microwave-assisted activation with ZnCl₂. *Water Treatment*. 57: 12572-12584.
 26. Shakya, A., Nunez-Delgado, A., Agarwal, T.J. 2019. Biochar synthesis from sweet lime peel for hexavalent chromium remediation from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. 25: 1095-1111.
 27. Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F. 2011. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 17:26-33.
 28. Kermani, M., Pourmoghaddas H, Bina, B., Khazaei, Z. 2006. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pakistanian Journal of Biological Sciences*. 9: 1905-1910.
 29. Sarin, V., Pant, K. 2006. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*. 97: 15-20.
 30. Wu, J., Yu, Q. 2006. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*. 13: 498-508.
 31. Entezari, A., Khosravi, R., Arghavan, F., Taghizadeh, A., Khodadadi, M., Eslami, H. 2016. Investigation of hexavalent

- chromium removal from aqueous solution using granular and powdered activated carbon produced from peganum harmala seed. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 15: 645-656.
32. Seidmohammadi, A., Asgari, G., Dargahi, A., Leili, M., Vaziri, Y., Hayati, B., Shekarchi, A., Mobarakian, A., Bagheri, S., Nazari Khanghah, A. 2019. Comparative study for the removal of Methylene blue dye from aqueous solution by novel activated Carbon based adsorbents. *Progress in Color, Colorants and Coatings*. 12: 133-144.
33. Georgieva, V.G., Tavlieva, M.P., Genieva, S.D., Vlaev, L.T. 2015. Adsorption kinetics of Cr (VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids*. 20: 219-226.

