

طراحی و بهینه‌سازی جذب فلز سنگین کروم (VI) از محلول‌های آبی توسط ذرات پوست میوه تمبرهندی فعال شده با اسیدسولفوریک

مرتضی شاهمرادی^{۱*} - امیر تائبی^۲ - هستی هاشمی نژاد^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۰۵

چکیده

در این تحقیق، میزان پتانسیل حذف فلز سنگین کروم (VI) از محلول‌های آبی توسط پوسته میوه تمبرهندی اصلاح شده با اسیدسولفوریک بررسی شد. روش سطحی پاسخ بر اساس روش D-optimal برای بهینه‌سازی جذب کروم (VI) توسط ذرات پوسته میوه تمبرهندی اصلاح شده به کار رفت. پنج متغیر مستقل از جمله، دز جاذب برابر (1-7g/L)، سرعت لرزاننده (شیکر) برابر (50-200rpm)، pH اولیه محلول برابر (1-10)، غلظت اولیه محلول کروم (VI) برابر (5-150mg/L) و زمان تماس برابر (30-120min) برای پیش‌بینی بازدهی حذف فلز سنگین کروم (VI) به کار رفت. اهمیت متغیرهای مستقل و تقابل آنها توسط آنالیز واریانس (ANOVA) بررسی شد. با استفاده از بهینه‌سازی به مقادیر بهینه دز جاذب برابر 3g/L، سرعت لرزاننده برابر 200rpm، pH برابر 1، غلظت محلول کروم برابر 150mg/L و زمان تماس برابر 90min به بیشینه ظرفیت جذب محلول کروم (VI) برابر 23mg/g دسترسی پیدا کردیم؛ نتایج آزمایشات جذب با مدل ایزوترم فرنرلیچ سازگاری بیشتری داشت.

واژه‌های کلیدی: بهینه‌سازی، پوسته میوه تمبرهندی، روش رویه پاسخ، محلول کروم ۶ بار مثبت، D-optimal

مقدمه

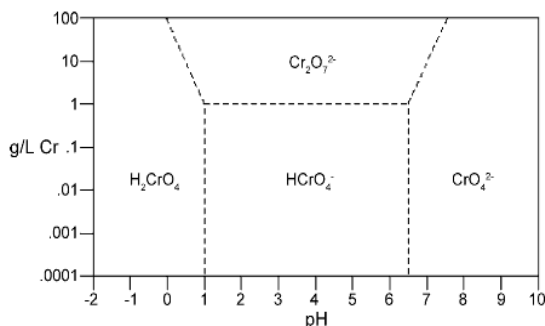
الکتروشیمیایی، تبخیر، استخراج حلال، اسمز معکوس، ترسیب شیمیایی و جذب برای کاهش کروم (VI) از محلول آب و فاضلاب استفاده می‌شود (۲۰). اصلی‌ترین عیب خیلی از این روش‌ها هزینه اجرایی بالا و مشکلات دفع لجن باقیمانده می‌باشد. در میان تکنیک‌ها، روش جذب به دلیل سادگی، شرایط اجرایی و اقتصادی متوسط ترجیح داده می‌شود. در فرآیند جذب، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب برای دستیابی به بازدهی جذب بالا خیلی اهمیت دارد. اخیراً، جاذب‌های کربن فعال با قیمت پایین که از مواد موجود و ارزان تهیه می‌گردند؛ به میزان زیادی توسعه پیدا کرده‌اند (۳۱ و ۱). کربن فعال به دلیل مساحت سطح بالا، خصوصیات محیط میکرو متخلخل و طبیعت شیمیایی سطح آن، پتانسیل بالایی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنایع را دارا می‌باشد. تعدادی از مطالعات برای حذف کروم (VI) با استفاده از جاذب‌های استفاده شده از قبیل کربن میوه گردو (۱۸ و ۱۳). کربن فعال پوست نارگیل (۹)، کربن فعال زغال چوب (۴)، کربن سویا (۱)، کربن تایر (۲۴)، کربن سبوس برنج (۱۶) و کربن پوسته انار (۸ و ۲۲) و غیره گزارش شده است.

در مطالعه حاضر، ذرات کربن فعال پوسته میوه تمبرهندی فعال شده با اسید سولفوریک برای بهبود حذف کروم (VI) از محلول آبی استفاده شد. در فرآیند جذب، حذف فلز کروم (VI) در یک سیستم

صنایع چرم‌سازی، آبکاری، فرآوری فلزات، تولید چوب، نقاشی و رنگ‌ها، نساجی، ساخت فولاد و بطری‌سازی از صنایع اصلی آلودگی به فلز سنگین کروم هستند (۵). کروم در ۲ حالت اکسیداسیون اصلی شامل کروم (VI) و کروم (III) قرار دارد. کروم (VI) خطرناک‌تر، سرطان‌زاتر و سمی‌تر از موجودات زنده در مقایسه با کروم (III) می‌باشد. به علاوه، غلظت پایین کروم (VI) می‌تواند موجب بروز مشکلات سلامتی از جمله آسیب به کبد در مقایسه با کروم (III) گردد. همچنین، غلظت‌های پایین‌تر کروم (VI) می‌تواند موجب بروز مشکلات سلامتی از جمله آسیب به کبد و سرطان پوست گردد (۲۷). محدوده قابل پذیرش برای کروم (VI) برای تخلیه به آب‌های سطحی و آب قابل آشامیدن به ترتیب برابر 0.1 و 0.05mg/l می‌باشد (۳). بنابراین تصفیه فاضلاب حاوی کروم (VI) با غلظت بالا و رسیدن به سطح مطلوب ضروری است. چندین روش شامل اکسیداسیون - کاهش شیمیایی، تعویض یونی، الکترودیالیز، ترسیب

۱، ۲ و ۳ - به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، استاد و استادیار دانشکده مهندسی عمران - محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان
* نویسنده مسئول: Email: shahmoradimorteza1989@gmail.com

خشک شده توسط کوبیدن به ذرات کوچک تبدیل شدند. ذرات خرد شده از درون صافی با اندازه ۲۰۰ میکرون عبور داده شدند. این ذرات به منظور فعال سازی شیمیایی و نشست یون H^+ بر روی پوسته ها با اسیدسولفوریک غلیظ تماس داده شدند (w/w% ۹۸) و در نسبت وزنی ۱:۱ و در آون با دمای $150^\circ C$ برای ۲۴ ساعت قرار داده شدند. سپس مواد هیدراته شده با آب مقطر شست و شو داده شدند و در داخل محلول سدیم بی کربنات ۱٪ به مدت ۲ روز برای حذف اسید اضافی قرار گرفتند. مواد با آب مقطر شست و شو داده شدند و در دمای $100^\circ C$ برای ۵ ساعت خشک شدند (۲۹). با انجام این عملیات فعال سازی، یون H^+ بر روی سطح جاذب نشسته و موجب افزایش جذب نمونه های کروم می گردد که در این تحقیق نمونه های کروم بیشتر به صورت $(HCrO_4)^-$ و $(CrO_4)^{2-}$ می باشد و بار الکتریکی آن ها منفی است و به طور قطع با نشست یون H^+ بر روی سطح جاذب موجب جذب حداکثری نمونه های غالب کروم می شود.



شکل ۱- نمونه فرم های مختلف Cr^{6+} در غلظت های مختلف کروم (VI) و pH های مختلف (۲۴)

Figure 1- Different forms of Cr^{6+} in various concentrations of chromium (VI) and different pH (24)

طراحی آزمایشات

مدل سازی جذب کروم (VI) توسط پوسته میوه تمبره ندی اصلاح شده به روش بهینه سازی عوامل مؤثر در حذف شامل $pH (X_A)$ ، $1-10$ ، دز جاذب $(1-7 g/L, X_B)$ ، غلظت اولیه فلز کروم (X_C) ، $5-150 mg/L$ ، زمان تماس $(30-120 min, X_D)$ و سرعت شیکر $(200-500 rpm, X_E)$ D-optimal پنج متغیره، تعداد کل آزمایشات (N)، ۳۱ عدد بدست آمد. لازم است خاطر نشان کرد که طراحی آزمایش ها در جدول ۱ با توجه به تعیین محدوده بازه متغیرها توسط شخص آزمایش کننده انجام گرفت و اما انتخاب تصادفی مقادیر اصلی سطوح داخل متغیرها (مثلا pH) توسط نرم افزار Design Expert صورت گرفت.

گسسته بستگی به چندین متغیر فرآیند از جمله غلظت اولیه محلول کروم (VI)، pH محلول، سرعت لرزاننده و زمان تماس و غیره دارد. بهینه سازی متغیرهای فرآیند برای دستیابی به بیشینه بازدهی فرآیند برای حذف آلاینده ضروری است. بررسی هر عامل به طور جداگانه برای حذف کروم (VI) خیلی زمان بر است (۱۲). رویکرد طراحی آماری آزمایشگاهی که تعداد آزمایشات را کاهش می دهد؛ مدل مناسبی برای بهینه سازی فرآیند ایجاد می کند و اثر تقابل متغیرها را برای پاسخ ارزیابی می کند. اخیراً، چندین نوع روش طراحی آزمایش در بهینه سازی فرآیند شیمیایی چند متغیره به کار رفته است (۷، ۱۱، ۱۹، ۲۳، ۲۶ و ۲۸). روش رویه سطح پاسخ (Response surface of methodology) یک مجموعه روش آماری و ریاضی خاص برای طراحی آزمایش در این زمینه است.

با این وجود، هیچ مطالعه ای در مورد بهینه سازی حذف کروم (VI) توسط ذرات پوسته تمبره ندی اصلاح شده با اسید سولفوریک گزارش نشده است. بنابراین در مطالعه حاضر، بررسی کاهش کروم (VI) از محلول آبی توسط پوسته میوه تمبره ندی فعال شده با اسیدسولفوریک از طریق طراحی و بهینه سازی آزمایشگاهی متغیرهای فرآیند با استفاده از فرآیند رویه سطح پاسخ انجام شد. تاثیر متغیرهای اجرایی از قبیل غلظت اولیه یون های کروم (VI)، pH اولیه محلول، دز جاذب، زمان تماس و سرعت لرزاننده به منظور بهینه سازی کاهش حذف کروم (VI) از محلول آبی توسط ذرات پوسته میوه تمبره ندی بررسی شد.

مواد و روش ها

مواد

محلول کروم (VI) توسط حل کردن مقادیر از پیش تعیین شده وزنی پودر پتاسیم دی کرومات $(K_2Cr_2O_7)$ در آب مقطر آماده شد. همانطور که در شکل ۱ ملاحظه می شود؛ نمونه های غالب کروم برای غلظت کمتر از $1000 mg/L$ و pH کمتر از ۱ برابر (H_2CrO_4) و نمونه غالب کروم برای غلظت بیش تر از $1000 mg/L$ و pH بین ۱ تا ۶٫۵ برابر $(Cr_2O_7)^{2-}$ و برای pH بیش تر از ۶٫۵ نمونه غالب کروم به صورت $(CrO_4)^{2-}$ می باشد. لازم به ذکر است فرم غالب محلول کروم با توجه به محدوده pH و غلظت آلاینده کروم (VI) در این تحقیق بیش تر به صورت $(HCrO_4)^-$ و $(CrO_4)^{2-}$ می باشد.

آماده سازی ذرات پوسته میوه تمبره ندی توسعه یافته

پوسته های میوه تمبره ندی از بخش مرکزی ایران (استان اصفهان) تهیه شد. پوسته ها با آب مقطر شسته شدند و در آون در دمای $110^\circ C$ برای ۴ ساعت قرار داده شدند. سپس پوسته های

جدول ۱- محدوده آزمایشگاهی و سطوح متغیرهای مستقل استفاده شده در فرآیند جذب

Table 1- Laboratory range and levels of independent variables used in the adsorption process

شماره آزمایش Test number	سطح حقیقی متغیر Actual level variable					بازدهی (%) Y (%)	ظرفیت جذب (mg/g) Adsorption capacity
	X _A	X _B (g/L)	X _C (mg/L)	X _D (min)	X _E (rpm)		
1	1	7	5.0	60	100	81.6	0.58
2	4	1	150.0	30	150	8.1	12.15
3	7	7	150.0	90	50	31.8	6.81
4	10	5	5.0	30	100	37.8	0.38
5	7	1	150.0	120	100	10.2	15.30
6	5.5	4	77.5	75	125	48.3	9.36
7	1	3	150.0	90	50	25	12.50
8	5.5	4	77.5	75	125	47	9.11
9	10	5	101.7	120	200	48.3	9.82
10	10	3	101.7	30	200	27.1	9.18
11	4	7	101.7	30	200	54.4	7.90
12	1	3	101.7	30	50	26.6	9.01
13	10	5	5.0	30	100	39.5	0.40
14	7	1	53.3	30	50	14	7.47
15	1	3	150.0	90	200	46	23.00
16	7	7	5.0	90	200	86.8	0.62
17	1	7	101.7	120	100	53.9	7.83
18	10	7	53.3	90	50	39.1	2.98
19	1	3	150.0	90	200	45.5	22.75
20	4	3	5.0	30	200	50.1	0.84
21	1	1	5.0	60	100	24.6	1.23
22	10	1	5.0	90	150	18.3	0.92
23	10	7	53.3	90	50	42	3.20
24	4	7	101.7	30	50	46.5	6.75
25	10	3	150.0	60	50	19.4	9.70
26	7	1	5.0	90	50	17.4	0.87
27	10	7	150.0	60	150	26.1	5.59
28	7	7	5.0	90	200	84	0.60
29	1	1	53.3	120	150	28.1	14.99
30	1	5	5.0	120	150	78.2	0.78
31	4	5	5.0	120	50	60.3	0.60

(R²) تعیین شدند.

آزمایشات مشخصات مواد

مورفولوژی ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی اصلاح شده با استفاده از روش اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM مدل LEO430، کمبریج، انگلستان) تعیین شد. اندازه‌گیری‌های جذب بر روی اسپکتروفتومتر تشخیص اشعه UV مدل لامبدا ۳۵ انجام شد. مقادیر جذب در طول موج 540nm برای محلول کروم (VI) تنظیم شد.

آزمایشات جذب

تأثیر ۵ متغیر مستقل بر روی جذب کروم (VI) از محلول آبی توسط ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی در یک محیط گسسته بررسی شد. تمامی آزمایشات مطابق با روش ماتریس D-optimal انجام شد. برای جذب کروم (VI) توسط ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی، مقادیر وزنی متفاوت از پوسته میوه تمبره‌ندی برابر (۱-۷gr/L) با 50ml از

متغیر پاسخ برابر Y(درصد بازدهی حذف ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی برای محلول کروم [VI]) در محلول آبی می‌تواند به صورت زیر بیان شود؛

$Y=f(X_A, X_B, X_C, X_D, X_E)$ که در این معادله X_D, X_C, X_B, X_A و X_E مقادیر کدی متغیرهای فرآیند هستند که به ترتیب برابر pH، دز جاذب، غلظت اولیه آلاینده کروم، زمان تماس و سرعت لرزاننده می‌باشند. مدل چندوجهی با توجه به متغیرات مطابق زیر بیان می‌شود:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_A + \beta_2 X_B + \beta_3 X_C + \beta_4 X_D + \beta_5 X_E + \beta_6 X_A X_B + \beta_7 X_A X_C + \beta_8 X_A X_D + \beta_9 X_B X_C + \beta_{10} X_D X_E + \beta_{11} X_A^2 + \beta_{12} X_B^2 + \beta_{13} X_D^2 + \beta_{14} X_E^2 \quad (\text{معادله ۱})$$

ضرایب مدل (β_i) تخمین زده می‌شوند و برای تخمین مقادیر پاسخ برای ترکیبات مختلف، مقادیر کدی متغیرات استفاده می‌شوند. دقت مدل انتخابی و اهمیت آماری ضرایب رگرسیون با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA) آزمایش شدند (۳۰). مقادیر تخمینی و اندازه‌گیری شده متغیر پاسخ (Y) برای محاسبه ضرایب تشخیص

شد و pH محلول‌ها در محدوده ۱۰-۱ با اضافه کردن محلول 0.1M HCl و یا 0.1 M NaOH تنظیم شد. سپس 0.2g از ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی به محلول اضافه شد. بعد از آن، محلول برای ۳ روز در دمای 20°C نگهداری شد. در نهایت، pH محلول اندازه‌گیری شدند. در pH_{ZPC} در pH ای که در آن معادل pH نهایی است؛ گزارش داده شد.

نتایج و بحث

مشخصات جاذب

تصویر زیر میکروسکوپ الکترونی اسکنی (SEM) گرفته شده از پوسته میوه تمبره‌ندی با بافت سطحی، تخلخل و ساختار فیبری ذرات اصلاح شده را نشان می‌دهد (شکل ۲). تصویر سطحی نشان می‌دهد که ذرات تا حدودی گرد هستند. مورفولوژی سخت و درشت ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی می‌تواند مکان‌های فعال بیشتری را نسبت به مورفولوژی نرم فراهم کند. بنابراین برای جذب کروم (VI) از محلول آبی یک حسن محسوب می‌شود (۳۲).

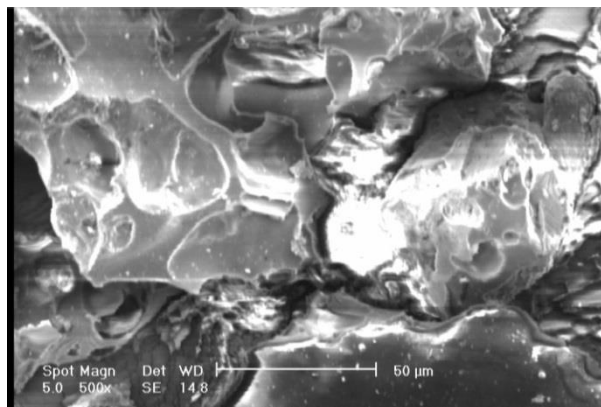
محلول کروم (VI) با غلظت‌های متفاوت (50-150mg/l) ترکیب شد. محلول آبی کروم (VI) توسط حل کردن مقادیر از پیش تعیین شده پودر K₂Cr₂O₇ در آب مقطر آماده شد. pH محلول توسط محلول هیدروکلریک اسید 1M یا سدیم هیدروکسید 1M در محدوده ۱۰-۱ تنظیم شد. غلظت باقیمانده یون‌های کروم (VI) در فاز محلول توسط اسپکتروفتومتر تشخیص اشعه UV در 540nm به وسیله ایجاد رنگ دی فنیل کربازید تعیین شد (۲). ظرفیت جذب (mg/g) سیستم بی متالیک به صورت زیر محاسبه شد (۲۸):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (\text{معادله ۲})$$

جایی که C₀ و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی محلول کروم (VI) هستند (mg/L). W و V به ترتیب بیان کننده حجم و جرم محلول ذرات پوسته تمبره‌ندی هستند.

تعیین نقطه بار صفر (pH_{ZPC})

pH_{ZPC} برای کربن پوسته میوه تمبره‌ندی به صورت زیر تعیین شد. 50ml از محلول 0.1M NaCl در مجموعه‌ای از ظروف ریخته



شکل ۲- تصویر SEM ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی

Figure 2- SEM figure of tamarind fruit shell Particles

یک مدل سازی رگرسیونی چند اسمی بین متغیر پاسخ (بازدهی جذب، %) و مقادیر کدهای شده متناظر (X_A, X_B, X_C, X_D, X_E) از پنج متغیر مختلف به ترتیب (pH، دز جاذب، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و سرعت لرزاننده) ایجاد شده است و سرانجام بهترین مدل برازش شده مطابق زیر بدست آمد:

$$\begin{aligned} \text{Cr(VI) Removal} = & -1.45707 + (2.33859 \times A) + \\ & (16.49039 \times B) - (0.088442 \times C) + (0.38981 \times D) - \\ & (0.21339 \times E) - (0.31612 \times A \times B) + (0.010177 \times A \times \\ & C) - (9.00583 \times 10^{-3} \times A \times D) - (0.030666 \times B \times C) + \\ & (1.41491 \times 10^{-3} \times D \times E) - (0.27283 \times A^2) - (0.79395 \times \\ & B^2) - (2.86523 \times 10^{-3} \times D^2) + (8.81771 \times 10^{-4} \times E^2) \end{aligned}$$

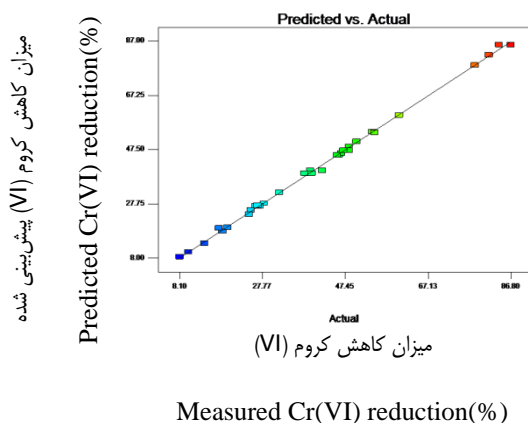
(معادله ۳)

مدل سازی رویه پاسخ طراحی آزمایشگاهی و مدل رگرسیونی اثرات تقابلی متغیرهای گزینشی برای کاهش کروم (VI) توسط ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی اصلاح شده در محیط آبی با استفاده از روش طراحی D-optimal توسعه پیدا کرد.

یک مدل مربعی برای توسعه ارتباط مناسب ریاضی بین پاسخ و متغیرهای فرآیند شامل pH، دز جاذب، غلظت اولیه آلاینده کروم (VI)، زمان تماس و سرعت لرزاننده انتخاب شد. حداکثر ظرفیت جذب ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی برای یون‌های کروم (VI) برابر 23mg/g بدست آمد.

کیفیت برازش مدل توسط ضریب تشخیص (R^2) بین مقادیر آزمایشگاهی و تخمینی از متغیر پاسخ در شکل ۳ تخمین زده شده است.

آنالیز واریانس (ANOVA) برای آزمایش اهمیت مدل بررسی شد (۳۰). نتایج ANOVA (جدول ۲) از مدل رگرسیونی، مدل مربعی را پیشنهاد داد که دارای اهمیت بالایی است.



شکل ۳- میزان همبستگی نتایج آزمایش واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده مدل
Figure 3- The correlation value between the actual test results and the predicted values of the model

هر طرح آزمایش ۳ متغیر در سطوح مرکزی‌شان ثابت در نظر گرفته شدند pH اولیه محلول برابر ۵، دز جاذب: 3.5g/L، زمان تماس: 75 دقیقه، غلظت اولیه آلاینده: 75mg/L، سرعت لرزاننده: 100rpm) و متعاقباً ۵ طرح کلی ۳ بعدی برای پاسخ‌ها در نظر گرفته شدند. تأثیر ۵ متغیر مختلف فرآیند بر روی فاکتور پاسخ (جذب کروم (VI)) به صورت بصری در نمودار رویه پاسخ ۳ بعدی (شکل ۳a-e) نشان داده شده است. شکل ۳a نمودار رویه پاسخ ۳ بعدی برای بازدهی جذب کروم (VI) به عنوان تابعی از pH محلول و دز جاذب در زمان تماس ثابت (60 دقیقه)، غلظت اولیه کروم (75mg/L) و سرعت لرزاننده (100rpm) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود جذب فلز کروم (VI) به صورت آرام با افزایش pH محلول کاهش می‌یابد (چون در pH بالاتر، افزایش غلظت (OH^-) را شاهد هستیم که این یون دارای رقابت با یون‌های $(HCrO_4^-)$ و (CrO_4^{2-}) برای جذب بر روی سطح جاذب هست؛ اما تغییر pH تأثیر خیلی زیادی بر روی بازدهی حذف ندارد) و همچنین بازدهی حذف آلاینده کروم (VI) با افزایش دز جاذب در طی آزمایش به دلیل بالا رفتن تعداد مکان‌های فعال برای جذب افزایش می‌یابد. تأثیر تقابلی دز جاذب و غلظت اولیه محلول کروم (VI) در فرآیند جذب توسط ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی در شکل ۳b و در pH محلول ثابت برابر ۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه و سرعت لرزاننده 100rpm نشان داده شده است. مشخص است که با افزایش دز جاذب و کاهش غلظت محلول کروم (VI)، بازدهی حذف به دلیل وجود رقابت بیشتر برای جذب به سطوح جاذب افزایش می‌یابد.

در شکل ۳ مقدار نسبتاً بالایی از R^2 (0.9987) وابستگی و همبستگی بالایی را بین مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده پاسخ نشان داد. علاوه بر این در جدول ۲ آنالیز واریانس آزمایشات نشان داده شده است. در این جدول وجود میزان نسبتاً بالایی از ضریب تشخیص تنظیم شده ($R^2_{adj}=0.9975$) نشان از بالا بودن اهمیت مدل دارد.

همانطور که در جدول شماره ۲ ملاحظه می‌گردد میزان عدد p-value کمتر از ۰,۰۰۰۱ هست که نشان دهنده بالا بودن درجه اهمیت مدل مورد نظر می‌باشد. همچنین میزان عدم برازش (Lack of fit) برابر ۰,۹۴۵۸ بدست آمده است که هرچقدر این عدد نزدیک به عدد ۱ باشد نشان دهنده آن هست که میزان برازش و تطابق مدل با داده‌های آزمایشگاهی بیشتر است.

نمودارهای رویه پاسخ ۳ بعدی

نمودارهای رویه پاسخ ۳ بعدی (3D) متغیرهای وابسته‌ای هستند که به عنوان تابعی از ۲ متغیر غیروابسته که در محدوده‌های آزمایشگاهی تغییر می‌کنند و متغیر سوم بازدهی حذف محلول کروم (VI) که بر حسب درصد می‌باشد؛ بیان می‌گردد. در حالی که با حفظ تمامی متغیرهای دیگر در سطوح ثابت (معمولاً مرکز داده‌ها) می‌توان ارتباطی بین این ۲ متغیر و متغیر پاسخ که بازدهی حذف می‌باشد برقرار کرد (۱۰ و ۲۱). به منظور بدست آوردن درک بهتر از تأثیرات متغیرهای مستقل و تقابلشان با متغیر وابسته، طرح رویه پاسخ ۳ بعدی برای پاسخ‌های اندازه‌گیری شده بر اساس مدل مربعی ساخته شد. بنابراین، مدل مربعی در این مطالعه ۵ متغیر مستقل دارد که برای

جدول ۲- تحلیل واریانس برای مدل مربعی کاهش یافته رویه پاسخ

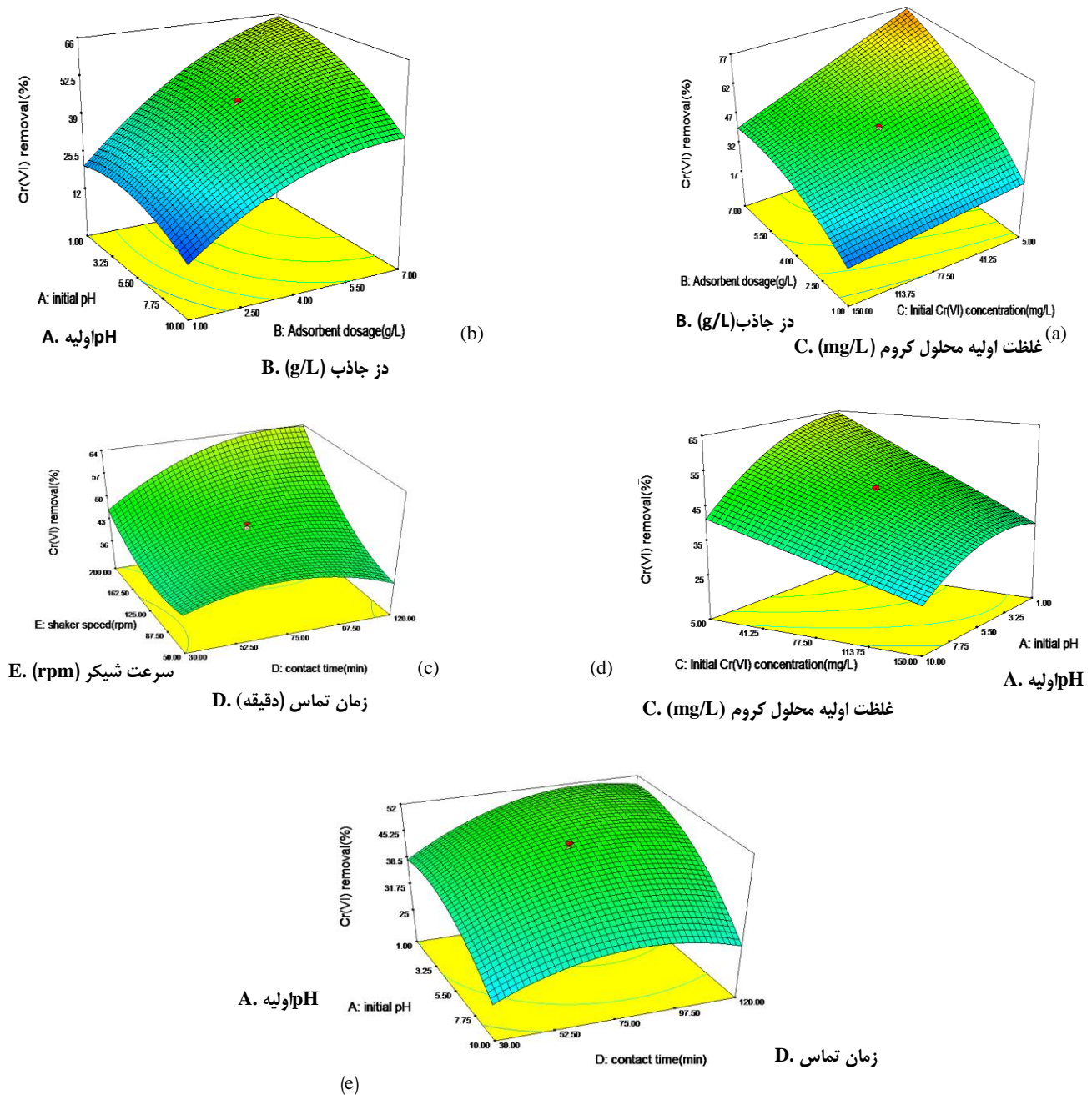
Table 2- Analysis of variance for reduced square quadratic response model

منبع Source	مجموع مربعات Sum of squares	درجه آزادی Df	میانگین مربعات Mean square	F Value	p-value Prob > F	
مدل Model	13693.94	14	978.14	869.88	< 0.0001	Significant
A- اولیه pH A-initial pH	1166.16	1	1166.16	1037.09	< 0.0001	
B- دز جاذب (g/L) B-Adsorbent dosage (g/L)	5037.63	1	5037.63	4480.08	< 0.0001	
C- غلظت اولیه محلول کروم- C-Initial Cr (VI) concentration (mg/L)	2369.68	1	2369.68	2107.41	< 0.0001	
D- زمان تماس (min) D-contact time (min)	224.1	1	224.1	199.3	< 0.0001	
E- سرعت لرزاننده (rpm) E-shaker speed (rpm)	1288.64	1	1288.64	1146.02	< 0.0001	
AB	160.88	1	160.88	143.07	< 0.0001	
AC	122.3	1	122.3	108.76	< 0.0001	
AD	22.68	1	22.68	20.17	0.0004	
BC	453.68	1	453.68	403.47	< 0.0001	
DE	197.45	1	197.45	175.6	< 0.0001	
A ²	146.27	1	146.27	130.08	< 0.0001	
B ²	256.89	1	256.89	228.45	< 0.0001	
D ²	176.22	1	176.22	156.72	< 0.0001	
E ²	117.97	1	117.97	104.91	< 0.0001	
باقیمانده Residual	17.99	16	1.12			
عدم برازش Lack of Fit	7.45	11	0.68	0.32	0.9458	not significant
خطای خالص Pure error	10.54	5	2.11			
Cor total	13711.93	30				

R-Squared=0.9987, Adj R-Squared=0.9975, Pred R-Squared=0.9958, Adeq Precision=104.7267

تمبرهندی در دز جاذب (3.5g/L)، زمان تماس ۶۰ دقیقه و سرعت لرزاننده (100rpm) نشان داده شده است. همچنین اثر تقابلی pH اولیه و زمان تماس بر روی بازدهی حذف کروم (VI) توسط ذرات پوسته میوه تمبرهندی اصلاح شده در شکل ۳.e با سرعت لرزاننده ثابت 100rpm، دز جاذب 3.5g/L، غلظت اولیه محلول کروم (VI) برابر 75mg/L نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش زمان تماس در مقادیر پایین pH، بازدهی حذف محلول کروم (VI) افزایش می یابد.

همچنین تأثیر سرعت دور لرزاننده (شیکر) و زمان تماس بر روی بازدهی جذب محلول کروم (VI) با استفاده از ذرات پوسته تمبرهندی اصلاح شده در شکل ۳.c و در pH ثابت برابر ۵، دز جاذب 3.5g/L و غلظت اولیه کروم (VI) برابر 75mg/L نشان داده شده است. باید متذکر شد که بازدهی حذف کروم (VI) با افزایش هم زمان سرعت لرزاننده و زمان تماس به دلیل وجود زمان و تقابل بیشتر برای جذب محلول کروم (VI) افزایش می یابد. در شکل ۳.d اثر تقابلی pH اولیه و غلظت اولیه محلول کروم (VI) برای فرآیند حذف کروم (VI) توسط ذرات پوسته میوه



شکل ۴- نمودار سطح پاسخ نشان‌دهنده اثر (a) pH اولیه محلول و دز جاذب (b) غلظت اولیه کروم و دز جاذب (c) زمان تماس و سرعت شیکر (d) pH و غلظت اولیه کروم و (e) pH و زمان تماس اولیه

Figure 4- The response surface graph shows the effect of (a) initial pH and adsorbent dose (b) the initial concentration of chromium and adsorbent dose (c) contact time and shaker speed (d) pH and initial chromium concentration; and (e) pH and initial contact time

آزمایشگاهی انجام شد. مقادیر کدسازی شده بهینه ۵ متغیر مستقل انتخابی شامل pH محلول برابر ۱، دز جاذب برابر ۷g/L، غلظت اولیه آلاینده برابر ۵mg/L، زمان تماس برابر ۱۲۰ دقیقه و سرعت لرزاننده

بهینه‌سازی حذف فلز کروم (VI)

در این تحقیق از روش بهینه‌سازی متغیرهای مستقل برای افزایش بازدهی حذف کروم (VI) به وسیله مدل مربعی و در محدوده

مدل‌های ایزوترم لانگمویر به صورت زیر توضیح داده می‌شوند:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_M}\right) + \left(\frac{1}{KQ_M}\right) \quad (4)$$

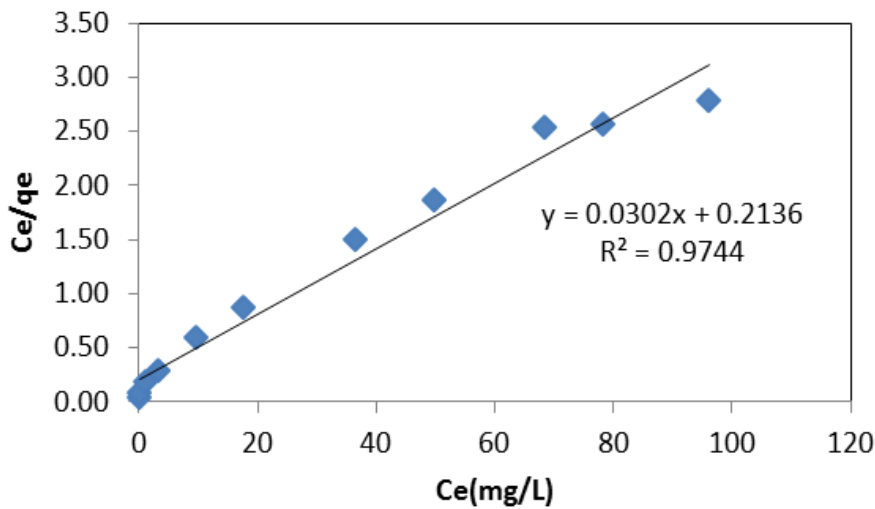
در معادله ۴، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی فلز کروم، C_{eq} (mg/L) میزان غلظت نهایی فلز کروم در محلول، Q_{max} حداکثر ظرفیت جذب محلول کروم و K ثابت لانگمویر می‌باشد. پارامترهای مدل لانگمویر توسط رسم نمودار C_e/q_e در مقابل پارامتر C_e بدست آمد و نتایج در جدول ۳ لیست شده‌اند (شکل 4.a).

برابر 200rpm تخمین زده شد. حداکثر بازدهی جذب کروم (VI) برابر ۸۶٫۸٪ تعیین شد که به نسبت بالایی نزدیک به مقادیر پیش‌بینی شده در بازدهی حذف کروم (VI) توسط مدل پاسخ دارد (۹۸٫۶٪).

مدل‌های ایزوترم

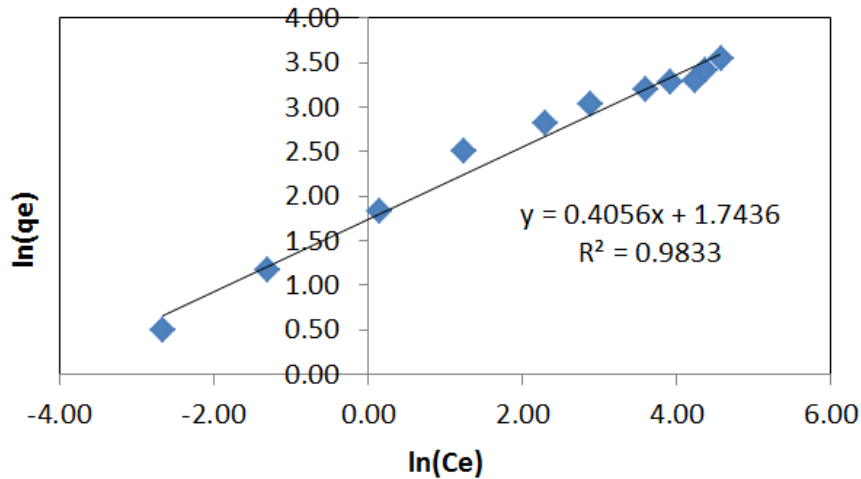
در این بخش از داده تعادل حذف فلز کروم (VI) به وسیله ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی اصلاح شده توسط مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ توضیح داده شده است.

(الف)



غلظت نهایی محلول کروم (mg/L)

ب)



شکل ۵- نمودارهای جذب فلز سنگین کروم (VI) توسط جاذب پوسته تمبره‌ندی اصلاح شده (ا) ایزوترم لانگمویر (ب) ایزوترم فرندلیچ

Figure 5- Chromium (VI) heavy metal adsorption charts by modified tamarind fruit shell a) Langmuir isotherm b) Freundlich isotherm

در مقابل $\ln(C_e)$ که لگاریتم غلظت نهایی فلز کروم (VI) در نمونه آب بعد از انجام فرآیند جذب می‌باشد؛ بدست می‌آید (شکل ۵.b). برای ایزوترم لانگمویر، Q_m حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر می‌باشد، K ثابت تعادل لانگمویر می‌باشد که در جدول ۳ لیست شده است.

همچنین مدل ایزوترم فرندلیچ به صورت زیر توضیح داده شده است:

$$\ln q_e = \ln K_f + Fr \ln C_e \quad (\text{معادله ۵})$$

جایی که K_f و Fr (mg/g) ثابت‌های فرندلیچ هستند. پارامترهای مدل فرندلیچ با رسم نمودار $\ln(q_e)$ که لگاریتم ظرفیت جذب می‌باشد

جدول ۳- پارامترهای ایزوترم برای جذب یون کروم (VI) توسط جاذب پوسته میوه تمبره‌ندی

Table 3- Isotherm Parameters for Chromium (VI) ion adsorption by tamarind fruit shell adsorbent

جاذب Adsorbent	ایزوترم Isotherm					
	لانگمویر Langmuir			فرندلیچ Freundlich		
پوسته میوه تمبره‌ندی Tamarind fruit shell	Q_m	K	R^2	K_f	Fr	R^2
		33.11	0.1414	0.974	5.72	0.406

مطالعه مقایسه‌ای

حداکثر ظرفیت جذب یون‌های کروم (VI) که توسط پوسته میوه تمبره‌ندی اصلاح شده جذب می‌شوند در مقایسه با دیگر جاذب‌ها در مقالات گزارش شده است و نتایج آن در جدول ۴ لیست شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود ظرفیت جذب پوسته میوه تمبره‌ندی برای جذب یون‌های کروم (VI) قابل مقایسه و حتی در بیشتر موارد هم بیشتر از جاذب‌هایی شبیه به این جاذب در مقالات دیگر می‌باشد.

با مقایسه ضرائب تشخیص (R^2) مدل‌های مطالعه شده، بدیهی است که مدل ایزوترم فرندلیچ توصیف بهتری از داده تعادل جذب یون کروم (VI) توسط جاذب پوسته میوه تمبره‌ندی در مقایسه با مدل ایزوترم لانگمویر دارد.

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های پوسته میوه تمبره‌ندی اصلاح شده برای جذب یون‌های کروم (VI) با دیگر جاذب‌های گزارش شده در دیگر مقالات

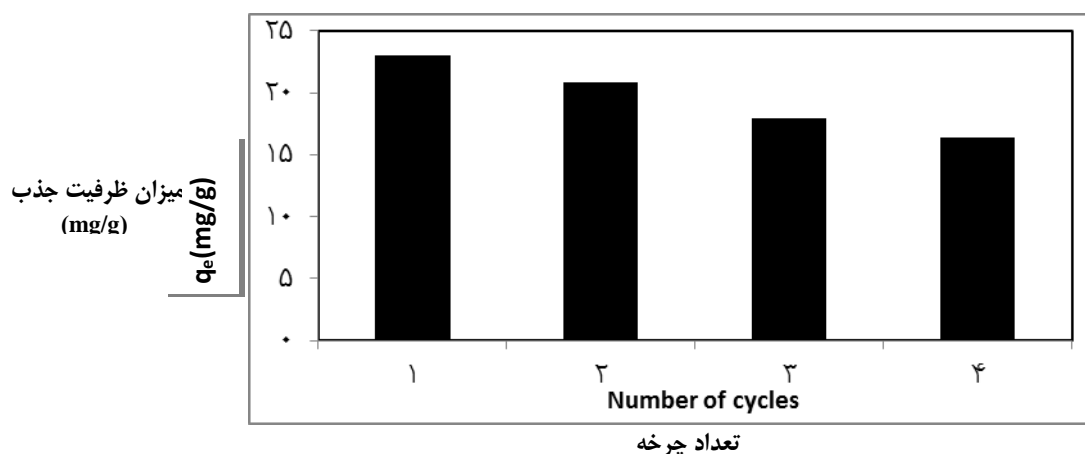
Table 4- Comparison of adsorption capacity of modified tamarind fruit shell adsorbent for adsorbing chromium (VI) ions with other adsorbents reported in other articles

جاذب Adsorbent	ظرفیت جذب (mg/g) Adsorption capacity (mg/g)	مرجع Reference
خاک اره Saw dust	15.82	[33]
اسفناجیان Native saltbush(leaves)	1.7	[33]
Walnut hull پوسته گردو	22	[33]
خاک اره Saw dust	1.5	[33]
چوب ذرت Maize cob	13.8	[33]
پوست میوه تمبره‌ندی اصلاح شده Modified tamarind fruit shell	23	This study

مطالعات واجذب

استفاده مجدد از جاذب در ۴ مرحله سیکل جذب/واجذب با استفاده از محلول ترکیبی NaCl (1.0M) + HCl (0.5 M) در $\text{pH}:1$ ، دز جاذب: 3g/L، غلظت اولیه فلز کروم (VI) برابر 100mg/L ، زمان تماس: ۹۰ دقیقه و سرعت لرزاننده: 200rpm) انجام پذیرفته است که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. بعد از ۴ مرحله جذب و واجذب، ظرفیت جذب از 23mg/g در اولین مرحله به 16.4mg/g در مرحله چهارم کاهش داده می‌شود. نتایج

نشان داد که میزان کاهش در ظرفیت جذب یون‌های کروم (VI) توسط پوسته میوه تمبره‌ندی آن چنان زیاد نیست. مطالعات جذب/واجذب نشان داد که یون‌های کروم (VI) به آسانی با ترکیب محلول NaCl (1.0 M) + HCl (0.5 M) واجذب می‌شوند. نتایج بدست آمده تا حدودی نشان داد که پوسته میوه تمبره‌ندی اصلاح شده می‌تواند به صورت مکرر بدون کاهش قابل ملاحظه در عملکرد جذب مورد استفاده مجدد قرار بگیرد.



شکل ۶- میزان جذب کروم (VI) بعد از چهار چرخه جذب/واجذب با محلول NaCl (1.0 M)+ HCl (0.5 M)

Figure 6- The adsorption rate of chromium (VI) after four cycles of adsorption / desorption with HCl (0.5 M) + NaCl (1.0 M)

جدول ۵- مقادیر پارامتر دقت مدل رویه سطح پاسخ (Response surface of methodology)

Table 5- The values of the model accuracy of Response surface of methodology

پارامتر Parameter	مقادیر Values
مجموع مربعات (R^2)	0.9987
مجموع مربعات اصلاح شده ($\text{adj}R^2$)	0.9975
مجموع مربعات پیش‌بینی شده ($\text{pred}R^2$)	0.9958

نتیجه‌گیری

جذب فلز سنگین کروم (VI) توسط پوسته میوه تمبره‌ندی به عنوان یک جاذب به وسیله تغییر متغیر pH محلول، دز جاذب، غلظت اولیه محلول کروم (VI)، زمان تماس و سرعت لرزاننده (شیکر) مورد مطالعه قرار گرفت. طراحی آزمایش D-optimal به همراه مدل‌سازی رویه پاسخ برای بیشینه کردن حذف کروم (VI) از محلول آبی توسط

ذرات پوسته میوه تمبره‌ندی به کار رفت. رویکرد ریاضی پیشنهاد شده، آنالیز بحرانی تأثیرات تقابلی شبیه‌سازی و تأثیر پارامترهای تأثیرگذار pH ، دز جاذب، غلظت اولیه محلول کروم (VI)، زمان تماس و سرعت لرزاننده را به منظور کاهش کروم (VI) فراهم کرد. مقادیر بهینه pH محلول، دز جاذب، غلظت اولیه آلاینده کروم (VI)، زمان تماس و سرعت لرزاننده به ترتیب برابر ۱، 7g/L ، 5mg/L ، 120

نشان داده شده است:

نتایج مقادیر ضریب تشخیص (R^2) در جدول ۵ نشان دهنده آن هست که میزان این مقادیر نزدیک به عدد ۱ می‌باشد و بنابراین مدل رویه سطح پاسخ از نوع D-optimal یک روش موثر برای پیش‌بینی مدل‌سازی حذف فلز سنگین کروم (VI) از محلول آبی محسوب می‌شود.

دقیقه و 200rpm تخمین زده شد. بازدهی حذف پیشنهادی کروم تحت شرایط بهینه برابر 98.6% تخمین زده شد که 14% بیشتر از مقدار غیربهینه آزمایشگاهی (86.8%) بود. دقت ریاضی مدل مربعی اصلاح شده برای حذف کروم (VI) توسط سیستم پوسته میوه تمبره‌ندی اصلاح شده از طریق روش‌های تشخیص آماری گوناگون بررسی شد. مقادیر پیش‌بینی شده مدل رویه پاسخ با مقادیر تعیینی آزمایشگاهی تطبیق خوبی را نشان می‌دهد که نتایج آن در جدول ۵

منابع

- 1- Abrowski D., Hubicki Z., Podko Scielny P., and Robens E. 2004. Selective of the heavy metal ions from waters and industrial wastewater by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56: 91-106.
- 2- Ahmad R. 2004. Sawdust: Cost effective scavenger for the removal of chromium (iii) ions from aqueous solutions. *Water, Air and Soil Pollution*, 163: 169-183.
- 3- Alaerts G.J., Jitjaturant V., and Kelderman P. 1989. Use of coconut shell based activated carbon for chromium (VI) removal. *Water Science Technology*, 21: 1701-1704.
- 4- Alam M.Z., Muyibi S.A., and Toramae J. 2007. Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2, 4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. *Journal Environment Science*, 19: 674-677.
- 5- Aliabadi M., Irani M., Ismaeili J., and Najafzadeh S. 2014. Design and evaluation of chitosan/ hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal Taiwan Inst Chem Engineering*, 45: 518-526.
- 6- American Public Health Association. 1998. Standard methods for examination of water and wastewater.
- 7- Annadurai G., Juang R.S., and Lee D.J. 2001. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science Technology*, 47: 185-190.
- 8- Babu B.V. 2008. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: kinetic studies. *Springer Science+Business Media*, 14: 85-92.
- 9- Celevi O., Uzum C., Shahwan T., and Erten H.N. 2007. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal Hazardous Materials*, 148: 761-767.
- 10- Cimino G., Passerini A., and Toscano G. 2000. Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, 34: 2955-2962.
- 11- Dinesh M., and Charles U. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 762-811.
- 12- Gunaraj V., and Murugan N. 1999. Application of response surface methodology for predicting weld bead quality in submerged arc welding of pipes. *Journal Mater. Process. Technology*, 88: 266-275.
- 13- Gupta Suresh., and Babu B.V. 2009. Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies. *Journal of Environmental Management*, 90: 3013-3022.
- 14- Gupta V.K., Shrivastava A.K. and Jain N. 2001. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species. *Water Research*, 25: 4079-4090.
- 15- Hamadi N.K., Chen X.D., Farid M.M., and Lu M.G.Q. 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chem. Engineering Journal*, 84(2): 95-105.
- 16- Hamilton M.J., and Mann-Whitney U. 2004. September 2 Sample Test (a. k. a. Wilcoxon Rank Sum Test), Department of Anthropology. University of New Mexico, Albuquerque, NM, USA.
- 17- Koby M. 2004. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresour. Technology*, 91: 317-321.
- 18- Liu H.L., and Chiou Y.R. 2005. Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO photocatalytic process coupled with response surface methodology. *Chem. Engineering Journal*, 112: 173-179.
- 19- Low K.S., Lee C.K., and Ay N.G. 1999. Column study on the sorption of Cr (VI) using quaternized rice hulls, *Bioresour. Technology*, 68: 205-208.
- 20- Mahvi A.H., Naghipour D., Vaezi F., and Nazmara S. 2005. Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters. *American Journal of Applied Sciences*, 2: 272-275.
- 21- Mohan D., and Pittman Jr Ch. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal Hazardous Materials*, 137: 762-811.

- 22- Myers R.H., and Montgomery D.C. 2001. *Response Surface Methodology*, second ed Wiley.
- 23- Periasamy K., Srinivasan K., and Murugan P.R. 1991. Studies on chromium (VI) removal by activated ground nut husk carbon. *Indian Journal Environment Health*, 33: 433-439.
- 24- Ricou-Hoeffler P., Lecuyer I., and Lecloires P. 2001. Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions on to fly ash. *Water Research*, 35: 965-976.
- 25- Sahu J.N., Acharya J., and Meikap B.C. 2009. Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process, *Journal Hazardous Material*, 172: 818-825.
- 26- Selomulya C., Meeyoo V., and Amal R. 1999. Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal Chem. Technology Biotechnology*, 74: 111-122.
- 27- Selvi K., Pattabhi S., and Kadirvelu K. 2001. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresour. Technology*, 80: 87-89.
- 28- Singh K.P., Malik A., Sinha S., and Ojha P. 2008. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal Hazardous Material*, 150: 626-641.
- 29- Srinivasan K., Balasubramanian N., and Ramakrishnan T.V. 1988. Studies on chromium removal by rice husk carbon. *Indian Journal Environment Health*, 30: 376-387.
- 30- Srinivasan K., Balasubramanian N., and Ramakrishna T.V. 1991. Studies on chromium (VI) removal by activated groundnut husk carbon. *Indian Journal Environment Health*, 33: 433-439.
- 31- Tan I.A.W., Ahmad A.L., and Hameed B.H. 2008. Optimization of preparation conditions of activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chem. Engineering Journal*, 137: 462-470.
- 32- Xiangyu W., Chau C., Ying C., and Huiling L. 2009. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles. *Journal Hazardous Material*, 161: 815-823.



Design and Optimization of Heavy Metal Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Tamarind Fruit Shell Activated with Sulfuric Acid

M. Shahmoradi^{*1}- A. Taebi²- H. Hasheminejad³

Received: 20-06-2017

Accepted: 27-08-2018

Introduction: The industries of leather, plating, metal processing, wood production, painting, textile, steel making and bottling are the main industries for pollution of heavy metal chromium. Chromium in the two main oxidation states consists of chromium (VI) and chromium (III). Chromium (VI) is more dangerous, more cancerous and toxic for living organisms compared with chromium (III). In addition, low chromium (VI) concentration can cause health problems, including damage to the liver, as compared with chromium (III). In addition, lower concentrations of chromium (VI) can cause health problems including liver damage and skin cancer. Acceptable limits of chromium (VI) for discharging to surface water and drinkable water are 0.1 and 0.05 mg L⁻¹, respectively. Therefore, wastewater treatment for reaching the desired level of chromium (VI) is essential. There are several methods including chemical oxidation-reduction, ion exchange, electro dialysis, electrochemical treatment, evaporation, solvent extraction, reverse osmosis, chemical treatment and adsorption to reduce chromium (VI) from aqueous and sewage solutions. The main drawback of many of these methods is the high operating cost and remaining sludge disposal problems. Among the techniques, the adsorption method is preferred because of its simplicity, medium-performance and economic conditions. In the adsorption process, the physical and chemical properties of adsorbent are very important for achieving high adsorption efficiency. In the present study, activated particles with sulfuric acid were used to improve the removal of chromium (VI) from aqueous solution. In the adsorption process, the removal of chromium (VI) metal depends on several process variables in a discrete system such as the initial concentration of chromium (VI) solution, adsorbent dose, solution pH, vibrational speed and contact time. Optimizing process variables is necessary to achieve the maximum process efficiency for removing pollutants. A laboratory statistical design approach is necessary to reduce the number of experiments, create an appropriate model for process optimization and also evaluate the effect of response variability. Recently, several types of test design methods have been used to optimize the multivariate chemical process. Response surface of methodology is a set of statistical and mathematical methods for designing experiments in this field. Nevertheless, no study has been carried out on the optimization of the removal of chromium (VI) by particles of the shell modified with sulfuric acid.

Materials and Methods: Chromium (VI) solution was prepared by dissolving potassium dichromate (K₂Cr₂O₇) in distilled water. It should be noted that the dominant form of chromium oxidation in terms of pH and chromium (VI) contaminant concentrations is (HCrO₄)⁻ and (CrO₄)²⁻ in this study.

Preparation of modified tamarind fruit shell: Tamarind fruit shells were prepared from the central part of Iran (Isfahan province). The shells were washed with distilled water and placed in an oven at 110 °C for 4 hours. The dried shells were crushed and then passed through a filter with a size of 200 microns. The resultant particles were contacted with concentrated sulfuric acid (98 % w/w) for chemical activation and H⁺ ion saturation in a 1: 1 weight ratio and in an oven at 150 °C for 24 hours. The particles were then washed with distilled water and placed in a 1% sodium bicarbonate solution for 2 days. The material was then washed with distilled water and dried at 100 °C for 5 hours. With this activation operation, H⁺ ions are located on the adsorbent surface and increase the adsorption of chromium samples. In this study, chromium samples are more (HCrO₄)⁻ and (CrO₄)²⁻ which have an electric charge. These negative samples are definitely adsorbed to the shells by placing H⁺ ions on the surface of the adsorbent.

Adsorption-Tests: The effect of 5 independent variables on chromium (VI) adsorption of aqueous solution was investigated by the particles of tamarind fruit shells in a discrete medium. All experiments were performed in accordance with the D-optimal matrix method. To adsorb chromium (VI) by tamarind fruit shells, different weights of the tamarind fruit shell (1-7 gr/L) were combined with 50 ml of chromium (VI) solution and different concentrations (50-150 mg/L). The chromium aqueous solution (VI) was prepared by dissolving preset amounts of K₂Cr₂O₇ powder in distilled water. The pH of the solution was adjusted by a solution of 1 M hydrochloric acid

1, 2 and 3- M.Sc. Graduated Student, Professor and Assistant Professor of Civil and Environmental Technology, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, Respectively

(*- Corresponding Author Email: shahmoradimorteza1989@gmail.com)

or 1 M sodium hydroxide over the range of 1-10. The residual concentration of chromium ions (VI) in the soluble phase was determined by spectrophotometer detection of UV rays at 540 nm by the formation of diphenyl carbazide color. Adsorption Capacity (mg g^{-1}) of the bimetallic system was calculated as follows:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

where C_0 and C_e are the primary and final concentrations of chromium (VI) (mg L^{-1}), respectively. V and W represent the volume and mass of the solution containing the tamarind fruit shell particles, respectively.

Results: The adsorption of heavy metal chromium (VI) by the modified tamarind fruit shell as a sorbent was studied by changing the pH of the solution, the adsorbent dose, the initial concentration of chromium (VI), contact time and vibrational velocity (shaker). The design of the D-optimal experiment, along with the response surface procedure modeling, was used to maximize the removal of chromium (VI) from the aqueous solution by the particle of the tamarind fruit shell.

Keywords: Cr (VI) aqueous solution, D-optimal Optimization, Response surface of methodology, Tamarind fruit shell