

کاربرد کربن فعال شده با کلرید آمونیوم (NAC) در حذف کروم شش ظرفیتی از آب‌های آلوده: بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

غلامرضا موسوی^۱، فاطمه ژبانی^۲، احمد اله آبادی^۳

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: کروم از فلزات سنگین موجود در پساب صنایع بوده که به دلیل اثر منفی بر موجودات زنده و اثرات زیست محیطی باید قبل از تخلیه به محیط، از آب‌های آلوده حذف گردد. هدف از این مطالعه، بررسی پتانسیل جذب کربن فعال شده با کلرید آمونیوم برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی و مقایسه آن با کربن فعال تجاری می‌باشد.

روش‌ها: در این مطالعه، اثر pH، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، مقدار جاذب، زمان تماس بر راندمان حذف کروم بررسی شد. همچنین ایزوترم و سینتیک جذب کروم توسط کربن فعال شده با کلرید آمونیوم (NAC) و کربن فعال تجاری (SAC) مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج تحقیق نشان داد که کربن فعال شده با کلرید آمونیوم (NAC) می‌تواند در غلظت کروم ۵۰ mg/l، دوز بهینه ۱ گرم در لیتر، pH ۲، و زمان تماس ۳۰ دقیقه بیش از ۹۰ درصد کروم را حذف نماید. فرایند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم نوع ۱ تبعیت کرده و داده‌های جذب با ایزوترم لانگمویر نوع ۱ مطابقت بیشتری داشت. حداکثر ظرفیت جذب برای NAC و SAC به ترتیب ۱۴۲/۸۵ mg/g و ۶۳/۶۹ mg/g به دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که NAC در مقایسه با SAC به عنوان یک جاذب موثر و مقرون به صرفه در حذف کروم شش ظرفیتی از آب‌های آلوده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، کروم شش ظرفیتی، ایزوترم

ارجاع: موسوی غلامرضا، ژبانی فاطمه، اله آبادی احمد. کاربرد کربن فعال شده با کلرید آمونیوم (NAC) در حذف کروم شش ظرفیتی از آب‌های آلوده: بررسی سینتیک و ایزوترم جذب. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۴؛ ۱۱(۲): ۴۱۰-۳۹۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۸/۰۳

۱. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران (نویسنده مسؤول)

Email: moussavi@modares.ac.ir

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران

مقدمه

پیشرفت تکنولوژی و صنعتی شدن باعث ورود آلاینده‌های مختلفی در آب، خاک و اتمسفر گردیده است. از بین آلاینده‌های مختلف یکی از آلاینده‌ها که در سالیان اخیر مورد توجه قرار گرفته است، فلزات سنگین می‌باشد. با توجه به اثرات نامطلوب فلزات سنگین از قبیل سمیت، تجمع در بدن موجودات زنده و بیماری‌های مختلف به طور خاص مورد توجه قرار گرفته است (۱). فلزات سنگین از طریق فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط‌زیست شده و مشکلات زیادی را ایجاد کرده است (۲). یکی از فلزات سنگین مطرح،

کروم می‌باشد که اثرات شدیدی مانند سرطان‌زایی، سمیت و جهش‌زایی دارد. کروم در غلظت‌های بالا باعث آسیب به دستگاه گوارشی، کلیه گردیده و سبب ایجاد زخم‌های مزمن بر روی سطح پوست و بیماری‌های دستگاه تنفس می‌گردد (۳-۴). کروم از فرآیندهای صنعتی مختلفی مانند آبکاری، دباغی، چرم‌سازی، ساخت رنگ، کاغذ، نساجی، فرایندهای پالایش نفت، عکاسی، ریخته‌گری فولاد، ساخت صفحات الکتریکی و باتری‌ها و صنایع لوازم آرایشی وارد محیط زیست می‌شود (۵). این فلز در محیط‌های آبی به دو صورت کروم شش و سه ظرفیتی وجود دارد (۶). کروم سه ظرفیتی در

دلیل سادگی در طراحی و کارایی بالا یکی از مهمترین روش‌ها در حذف فلزات سنگین از فاضلاب است. با وجود این کربن فعال تجاری با توجه به هزینه‌های بالا در احیای مجدد، کاربرد آن محدود شده است (۶). در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای تولید و کاربرد مواد ارزان قیمت در جذب و حذف آلودگی ناشی از آلاینده‌های مختلف از آب، خاک، فاضلاب و هوا صورت گرفته است. از جمله مواد ارزان و پرکاربرد در این زمینه تهیه کربن فعال از مواد ارزان و قابل دسترس از جمله ضایعات کشاورزی است که به دلیل سطح بالا و ویژگی‌های میکرو و سطح شیمیایی طبیعی به عنوان جاذب به طور گسترده در جذب فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی به کار می‌روند (۱۲). یکی از کربن‌های فعال جدیدی که اخیراً تهیه شده و کارایی بسیار بالایی در مقایسه با کربن فعال تجاری در حذف آنتی بیوتیک‌ها و سموم کلره داشته است، کربن فعال شده با کلرید آمونیوم (NAC) است (۱۴-۱۳). لذا برای توسعه کاربرد این جاذب در عمل برای حذف سایر آلاینده‌ها به ویژه فلزات سنگین، انجام مطالعه‌ای را در این زمینه ضروری می‌نماید. مطالعات منتشر شده در مورد جذب کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی روی جاذب‌های مختلف در جدول ۱ خلاصه شده است.

غلظت‌های پایین برای موجودات زنده ضروری، ولی در غلظت‌های بالا سمی است. سمیت کروم شش ظرفیتی ۵۰۰ برابر نسبت به کروم سه ظرفیتی می‌باشد (۷). علت این امر را می‌توان به قابلیت انحلال، جذب آسان و تجمع در بدن به ویژه در کلیه‌ها و کبد مربوط دانست. با توجه به سمیت بالای کروم باید به کاهش آن به میزان قابل قبول، قبل از تخلیه به محیط زیست توجه شود (۶). سازمان حفاظت محیط زیست (EPA) حداکثر غلظت مجاز کروم در آب آشامیدنی را پایین‌تر از ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر (۸) و حداکثر غلظت کروم برای تخلیه به آب‌های سطحی را ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (۹) بنابراین غلظت کروم در فاضلاب صنعتی باید به پایین‌تر از حد مجاز قبل از تخلیه به محیط زیست رسانده شود. برای این امر می‌توان از فرایندهای تصفیه فیزیکی و شیمیایی برای دستیابی به این استانداردها استفاده کرد (۷). روش‌های مورد استفاده برای حذف کروم عبارتند از: احیاء، ترسیب، تبادل یون، الکترودیالیز، اسمز معکوس، جذب، استخراج با حلال و ترسیب الکترو شیمیایی (۱۰). از میان روش‌های فیزیکی، جذب سطحی یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای حذف کروم از فاضلاب است (۱۱). جذب سطحی یکی از روش‌های موثر در حذف فلزات سنگین از پساب بوده و باعث کاهش لجن تولیدی در صنایع دارای غلظت بالای لجن می‌شود (۵). روش‌های جذب سطحی روی کربن فعال، به

جدول ۱. خلاصه مطالعات منتشر شده در مورد جذب کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی روی جاذب‌های مختلف

منابع	نوع سینتیک	مدل ایزوترم	ظرفیت جذب (mg/g)	غلظت کروم (mg/l)	pH بهینه	جاذب
(۱۵)	درجه دوم	لانگمویر	۱۱۶/۳	۵۰	۲	پودر پسته
(۸)	درجه دوم	لانگمویر	۲۴۳/۹	۲۵۰	۱	پوسته بادام زمینی
(۵)	درجه دوم	لانگمویر و فروندلیچ	۱۵/۲۴	۱۰۰	۲	دوغاب کربن
(۲)	درجه دوم	فروندلیچ	۱۷/۲۷	۷۵	۲	پوسته میوه Bael (بومی هند)
(۲۶)	درجه دوم	لانگمویر	۱۳۷/۶	۱۰۰	۲	نانو فیبرهای پلی آکریلو نیتریل
(۶)	درجه دوم	لانگمویر	۳۵/۰۲	۱۰۰	۳	دانه لانگان
(۲۳)	درجه دوم	لانگمویر	۵۳/۰۹	۲۵۰	۲	خاک اره
(۲۳)	درجه دوم	لانگمویر	۴۷/۸۹	۲۵۰	۲	پوسته برنج
(۲۵)	درجه دوم	لانگمویر	۳۵/۶	۰/۵	۴	کیتوزان
(۲۴)	درجه دوم	فروندلیچ	۱۰/۱	۵۰	۲	دولومیت
(۱۵)	درجه اول	فروندلیچ	۹۸/۱۳	۱۰۰	۱	پوست گردو
(۱۹)	درجه دوم	لانگمویر	۳۹۸/۴۰	-	۲	جاذب استخوان خوک
مطالعه حاضر	درجه دوم	لانگمویر	۱۴۲/۸۵	۱۰۰	۲	NAC
	درجه دوم	لانگمویر	۶۳/۶۹	۱۰۰	۲	SAC

روش‌ها

در این مطالعه تجربی که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد؛ کارایی جذب سطحی کروم توسط کربن فعال تجاری و کربن فعال شده با کلرید آمونیوم مورد مقایسه قرار گرفت.

۱.۲ مواد

کربن فعال تجاری، دی کرومات پتاسیم با درجه خلوص ۹۹/۵٪ و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک خریداری شدند. در این آزمایش از دو نوع کربن، SAC و NAC استفاده شد. NAC استفاده شده در این تحقیق از ضایعات چوب انار بدست آمده است. طبقه ساخت NAC و مشخصات FTIR و SEM در پژوهش‌های قبلی آمده است. مساحت سطح ویژه آن $1029 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده که در مقایسه با $1024 \text{ m}^2/\text{g}$ SAC بالاتر است (۱۴).

۲.۲ آزمایشات جذب

برای انجام هر آزمایش، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول کروم شش ظرفیتی در غلظت مورد نظر ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را برداشته و پس از تنظیم pH در محدوده ۲ تا ۸ مقادیر متفاوتی از جاذب ۰/۱ تا ۲ گرم در لیتر به آن اضافه می‌نمائیم. واکنش در زمان ماندهای مختلف ۱ تا ۶۰ دقیقه با سرعت اختلاط ۱۰۰ rpm انجام گرفته است. pH محلول توسط pH متر JENWAY مدل ۳۵۰۵ با استفاده از محلول ۱ نرمال اسید سولفوریک و ۱ نرمال از NaOH تنظیم گردید. برای جداسازی جاذب از صافی واتمن ۰/۴۵ میکرونی استفاده شد و باقیمانده کروم به روش دی‌فنیل‌کاربازاید در محیط اسیدی،

توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Unico مدل ۴۸۰۲ در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. روش مورد استفاده بر اساس تکنیک رنگ‌سنجی براساس دستورالعمل شماره Cr-3500 B استاندارد متد انجام گرفته است. راندمان حذف و ظرفیت جذب کروم از طریق معادله (۱) و (۲) به دست آمد.

$$\text{removal}(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

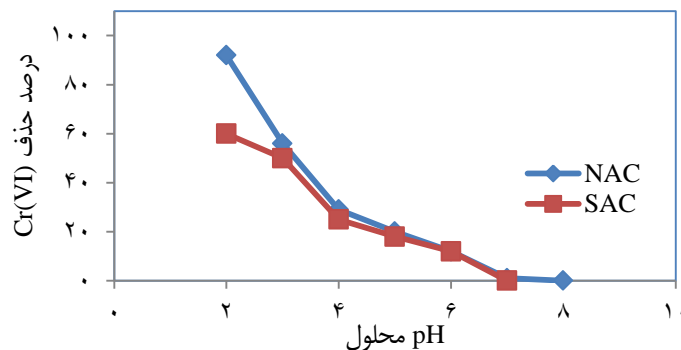
$$q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{v(c_0 - c_e)}{M} \quad (2)$$

که در معادله بالا، V حجم محلول بر حسب لیتر، M مقدار جاذب بر حسب گرم، c_0 غلظت اولیه، c_e غلظت نهایی، q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به گرم می‌باشد (۱۵).

یافته‌ها

۱.۳ بررسی اثر pH محلول بر جذب کروم

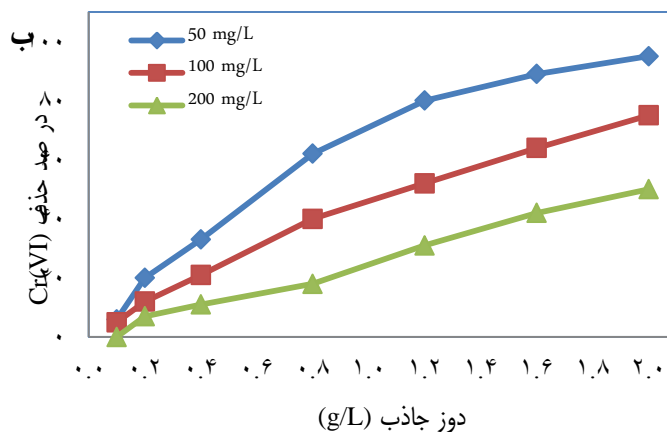
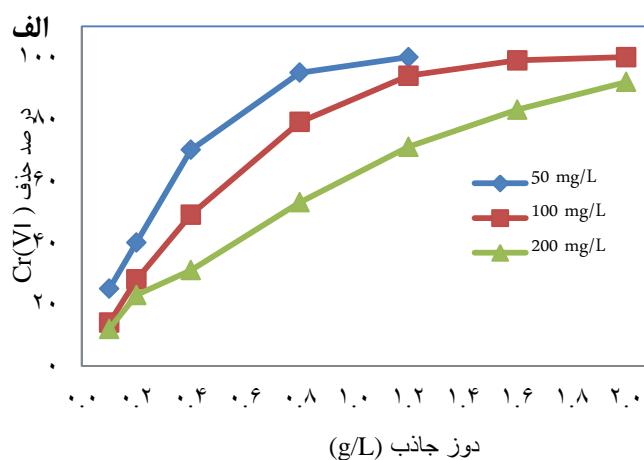
همانطور که نمودار ۱ نشان می‌دهد، فرایند حذف کروم به pH وابسته است. با افزایش pH از ۲ به ۸ توانایی جذب کروم کاهش یافته، به طوری که در pH برابر با ۷ هیچ گونه حذفی صورت نگرفته است. بنابراین حذف بیشتر کروم در pH اسیدی صورت می‌گیرد. در pH برابر با ۲ راندمان حذف کروم توسط NAC و SAC به ترتیب ۹۲٪ و ۶۰٪ بوده است که در شرایط مشابه راندمان حذف کروم برای NAC ۳۲٪ بالاتر از SAC می‌باشد، بنابراین پتانسیل جذب NAC نسبت به SAC بالاتر بوده و دلیل این امر را می‌توان به مساحت سطح، مورفولوژی سطح و گروه‌های عاملی آن مربوط دانست.



نمودار ۱. اثر pH بر کارایی حذف Cr(VI) (شرایط واکنش: pH ۲ تا ۸، زمان ۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر، غلظت Cr(VI) ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)

راندمان حذف کروم از ۱۴٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافته است، در شرایط مشابه برای SAC راندمان از ۵٪ به ۷۵٪ افزایش یافته است. بنابراین با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف کاهش و با افزایش دز جاذب راندمان حذف کروم افزایش یافته است.

۲.۳. بررسی اثر غلظت اولیه کروم و مقدار جاذب همان‌طور که نمودار ۲ نشان می‌دهد، در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر محلول کروم و غلظت NAC ۰/۱ تا ۲ گرم در لیتر، راندمان حذف کروم از ۲۵٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافته است، در حالیکه برای کربن SAC در شرایط مشابه راندمان حذف از ۶٪ به ۹۵٪ رسیده است (نمودار ب). در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر محلول کروم و غلظت NAC ۰/۱ تا ۲ گرم در لیتر،



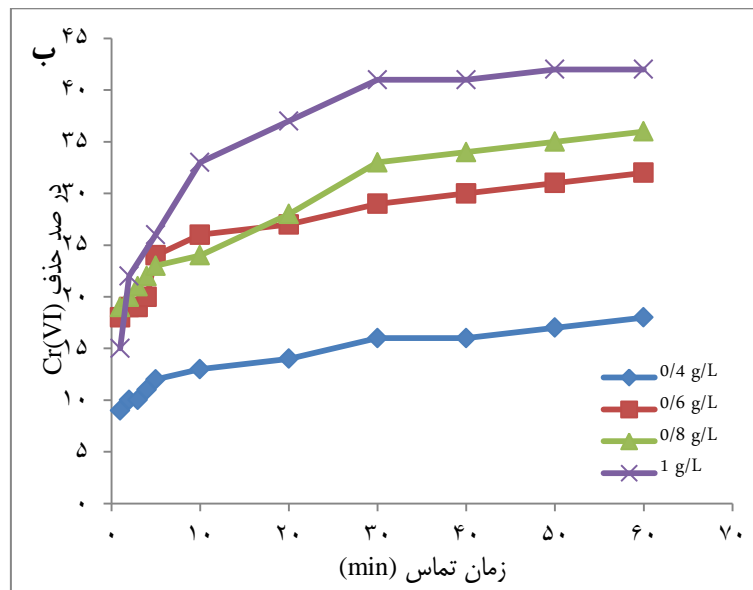
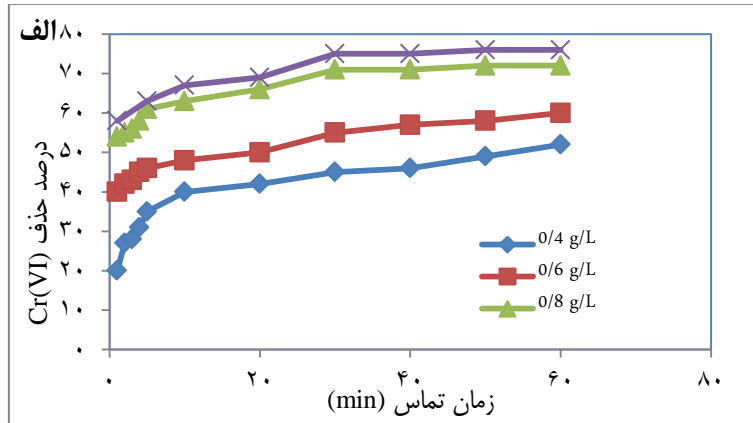
نمودار ۲. اثر غلظت اولیه Cr(VI) و مقدار جاذب بر حذف Cr(VI) الف (NAC) و ب (SAC) (شرایط واکنش: غلظت جاذب ۰/۱ تا ۲ گرم در لیتر، غلظت Cr(VI) ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH ۲، زمان ۳۰ دقیقه)

گردید. با توجه به نمودار ۳ با افزایش زمان تماس میزان حذف کروم برای همه غلظت‌های جاذب افزایش می‌یابد. در زمان کوتاه ۱ دقیقه به ترتیب ۲۰٪، ۴۰٪، ۵۴٪، ۵۸٪ از کروم

۳.۳. بررسی اثر مقدار جاذب و زمان تماس اثر مقدار جاذب ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم در لیتر برای حذف کروم در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر با ۲ بررسی

مشابه راندمان حذف کروم توسط SAC در زمان ۱ دقیقه ۹٪، ۱۸٪، ۱۹٪، ۲۰٪ بوده است که با افزایش زمان به ۶۰ دقیقه به ۱۹٪، ۳۲٪، ۳۶٪، ۴۲٪ افزایش یافته است.

توسط NAC با غلظت ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ گرم در لیتر حذف شد. با افزایش زمان تماس به ۶۰ دقیقه راندمان حذف به ۵۲٪، ۶۰٪، ۷۲٪، ۷۶٪ افزایش پیدا نموده است. در شرایط



نمودار ۳. اثر مقدار جاذب و زمان تماس بر حذف Cr(VI) الف (NAC) و ب (SAC) (شرایط واکنش: غلظت Cr(VI) ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۴ تا ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۱ تا ۶۰ دقیقه)

شبه درجه اول و چهار نوع سینتیک شبه درجه دوم استفاده گردید.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (3)k_1 t$$

۴.۳. بررسی سینتیک جذب کروم

آزمایش سینتیک با غلظت اولیه کروم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH ۲، غلظت جاذب ۰/۴، ۰/۸، ۱ و ۱ گرم در لیتر، زمان ۱ تا ۶۰ دقیقه و سرعت اختلاط ۱۰۰ دور در دقیقه انجام شد. برای توصیف سینتیک جذب کروم بر روی جاذب، مدل سینتیک

$$NSD(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left[\frac{q_t^{exp} - q_t^{cal}}{q_t^{exp}} \right]^2} \quad (8)$$

که q_t^{cal} و q_t^{exp} به ترتیب ظرفیت جذب آزمایشگاهی و برآورد شده از مدل می‌باشند و N بیانگر تعداد آزمایش‌ها می‌باشد. NSD کمتر بیانگر برآورد دقیقتر q_t است (۱۷). مطابق جدول شماره ۲، اطلاعات مدل‌های سینتیک جذب با داده‌های حاصل از نتایج آزمایشگاهی به ترتیب از مدل‌های زیر پیروی می‌کند:

سینتیک درجه اول > درجه دوم نوع ۳ > درجه دوم نوع ۴
 درجه دوم نوع ۲ > سینتیک درجه دوم نوع ۱: NAC
 سینتیک درجه اول > درجه دوم نوع ۲ > درجه دوم نوع ۳
 > درجه دوم نوع ۴ > سینتیک درجه دوم نوع ۱: SAC
 بنابراین سینتیک واکنش درجه دوم نوع ۱ با بیشترین R^2 و کمترین NSD نسبت به مدل‌های دیگر تناسب بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. ظرفیت جذب آزمایشگاهی 135 mg/g و ظرفیت جذب محاسبه شده توسط مدل سینتیک واکنش درجه دوم نوع ۱ برابر با $142/85 \text{ mg/g}$ می‌باشد که نشانگر همخوانی بیشتر سینتیک واکنش درجه دوم نوع ۱ با سینتیک جذب است.

= سینتیک واکنش درجه دوم نوع ۱ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (۴)

= نوع ۲ $\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right)$ (۵)

= نوع ۳ $q_t = q_e - \left(\frac{1}{k_2 q_e} \right) \frac{q_t}{t}$ (۶)

= نوع ۴ $\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t$ (۷)

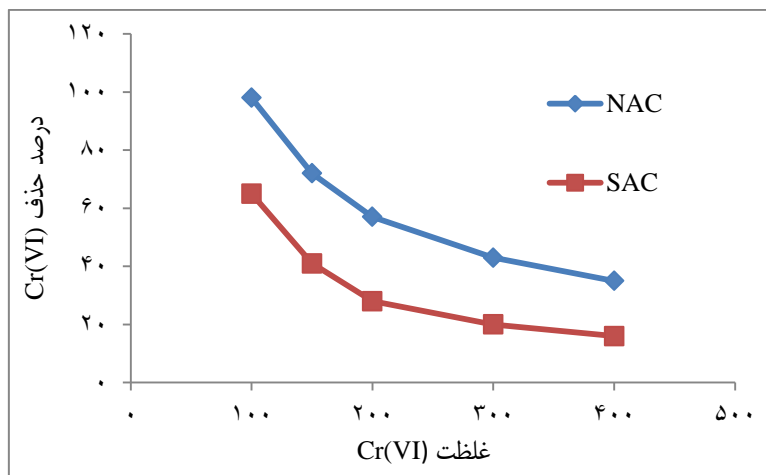
در این معادله‌ها، q_e مقدار کروم جذب شده در زمان تعادل بر حسب (mg/g) و q_t مقدار کروم جذب شده در زمان t و k_1 ثابت سرعت تعادل جذب واکنش درجه اول (min^{-1}) و k_2 ثابت سرعت تعادل جذب واکنش درجه دوم $(\text{mg/g} \cdot \text{min})$ می‌باشد. مقادیر ظرفیت جذب و ثابت سرعت تعادل مدل‌های سینتیک بالا به ترتیب با رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ در برابر t ، $\frac{t}{q_t}$ در برابر t ، $\frac{1}{q_t}$ در برابر $\frac{1}{q_t}$ در برابر $\frac{q_t}{t}$ و $\frac{q_t}{t}$ در برابر q_t و از روی شیب و عرض از مبدا منحنی‌های مذکور محاسبه می‌شود (۱۶). برای تعیین میزان صحت مدل‌های سینتیک علاوه بر ضریب همبستگی (R^2) از فاکتور انحراف از معیار نرمال شده (NSD) استفاده گردید. NSD را می‌توان با معادله زیر تعیین نمود:

جدول ۲- نتایج سینتیک جذب کروم بروی دو جاذب NAC و SAC (غلظت کروم 100 mg/l ، دوز جاذب 0.4 g/l)

NSD	SAC		NSD	NAC		نوع سینتیک
	پارامترها	R^2		پارامترها	R^2	
۱۶	$\text{min}^{-1} \cdot 0.046 k_1 =$ $\text{mg/g} 22/0.87 q_{e.cal} =$	۰/۹۶۷	۱۵	$\text{min}^{-1} \cdot 0.038 k_1 =$ $\text{mg/g} 68/71 q_{e.cal} =$	۰/۹۴۰	سینتیک واکنش درجه اول
سینتیک‌های واکنش درجه دوم						
۰/۳۱	$\text{mg/g/min} \cdot 0.078 k_2 =$ $\text{mg/g} 45/45 q_{e.cal} =$	۰/۹۹۳	۱/۸	$\text{mg/g/min} \cdot 0.038 k_2 =$ $\text{mg/g} 142/85 q_{e.cal} =$	۰/۹۹۴	نوع ۱
۴/۵	$\text{mg/g/min} \cdot 0.03 \cdot k_2 =$ $\text{mg/g} 38/46 q_{e.cal} =$	۰/۹۷۷	۲/۳	$\text{mg/g/min} \cdot 0.053 k_2 =$ $\text{mg/g} 125 q_{e.cal} =$	۰/۹۵۱	نوع ۲
۴/۲	$\text{mg/g/min} \cdot 0.026 k_2 =$ $\text{mg/g} 38/94 q_{e.cal} =$	۰/۹۷۵	۳/۸	$\text{mg/g/min} \cdot 0.053 k_2 =$ $\text{mg/g} 118/6 q_{e.cal} =$	۰/۹۴۵	نوع ۳
۲/۴	$\text{mg/g/min} \cdot 0.017 k_2 =$ $\text{mg/g} 41/55 q_{e.cal} =$	۰/۹۷۵	۳/۱	$\text{mg/g/min} \cdot 0.046 k_2 =$ $\text{mg/g} 121/66 q_{e.cal} =$	۰/۹۴۵	نوع ۴

کاهش یافته است. بنابراین با توجه به میزان ثابت مقدار جاذب در طول آزمایش تعادل جذب، دلیل کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت کروم را می‌توان به محدود بودن مکان‌های جذب مربوط دانست.

۵.۳. تعادل جذب و ایزوترم جذب کروم نمودار ۴ نشان می‌دهد، که راندمان حذف کروم توسط NAC در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ۹۸٪ بوده و با افزایش غلظت به ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان به ۳۵٪ کاهش یافته است. در شرایط مشابه حذف کروم توسط SAC از ۶۵٪ به ۱۸٪



نمودار ۴. راندمان جذب Cr(VI) توسط NAC و SAC در شرایط تعادل (شرایط واکنش: غلظت Cr(VI) ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH ۲، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان ۳ ساعت)

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad \text{تمکین} = \quad (14)$$

$$\ln q_e = \ln Q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad \text{دوبینین - رادشکوچ} = \quad (15)$$

که در این روابط، q_m حداکثر ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، k_L ثابت لانگمویر، k_f و n ثابت فروندلیچ هستند که k_f میزان ظرفیت جذب را نشان می‌دهد. و $1/n$ شدت جذب سطحی است اگر $1/n = 0$ باشد فرایند جذب برگشت ناپذیر، $1 < 1/n < 0$ مطلوب و اگر $1/n > 1$ نامطلوب است. در معادله تمکین A_T معادل ثابت پیوند مرتبط با حداکثر انرژی پیوند و B برابر است با RT/b ، و در معادله رادشکوچ K_{DR} ثابت مربوط به انرژی جذب برحسب mol^2/kJ^2 و ε^2 پتانسیل پلانی می‌باشد. پارامترهای این مدل‌ها به ترتیب با استفاده از منحنی C_e/q_e در برابر C_e

جهت بررسی ایزوترم‌های جذب از چهار مدل لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین - رادشکوچ استفاده شد. معادله مربوط به هر کدام در رابطه ۹ تا ۱۵ نشان داده شده است.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{c_e}{Q_{max}} \quad \text{لانگمویر ۱} = \quad (9)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{max}b} \right) \frac{1}{c_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad \text{لانگمویر ۲} = \quad (10)$$

$$q_e = Q_{max} - \left(\frac{1}{b} \right) \frac{q_e}{c_e} \quad \text{لانگمویر ۳} = \quad (11)$$

$$\frac{q_e}{c_e} = bQ_{max} - bq_e \quad \text{لانگمویر ۴} = \quad (12)$$

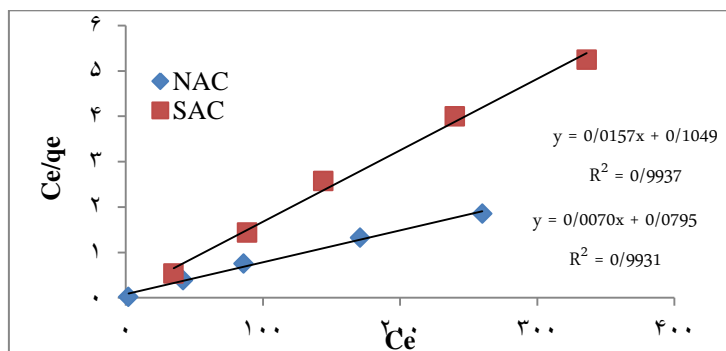
$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln k_f \quad \text{فروندلیچ} = \quad (13)$$

جاذب را همگن فرض نمی‌کند و همچنین پتانسیل جذب را نیز بر روی سطح جاذب یکسان در نظر نمی‌گیرد (۱۶). نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد، که جذب کروم بر روی کربن NAC تطابق بیشتری را با مدل جذب لانگمویر نوع ۱ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۳ و NSD برابر با ۱ که نشان دهنده نزدیکی ظرفیت جذب محاسبه شده با ظرفیت جذب آزمایشگاهی می‌باشد، در مقایسه با مدل‌های دیگر دارد. مقدار $1/n$ از معادله فروندلیچ ۰/۰۶۶ بدست آمده است که نشان دهنده جذب مطلوب کروم توسط NAC می‌باشد. همانطور که در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است R^2 ایزوترم لانگمویر نوع ۱ برای NAC ۰/۹۹۳۱ و برای SAC ۰/۹۹۳۷ می‌باشد. حداکثر میزان ظرفیت جذب از روی شیب منحنی رگرسیون نمودار ۵ برای NAC (mg/g) ۱۴۲/۸۵ و برای SAC (mg/g) ۶۳/۶۹ بدست آمده است.

$1/q_e$ در برابر $1/C_e$ ، q_e در برابر q_e/c_e ، q_e/c_e در برابر q_e ، $\ln q_e$ در برابر $q_e \ln C_e$ در برابر q_e ، $\ln q_e$ در برابر ε^2 بدست آمده است (۱۸). ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف جذب تعادلی برقرار شده بین یون‌های فلزی جذب شده بر روی جاذب (q_e) و یون‌های فلزی باقیمانده در محلول (C_e) در دمای ثابت به کار برده می‌شود (۱۹). در مدل لانگمویر ذکر شده است که جذب یون‌های فلزی بر روی سطح هموزن و به صورت تک‌لایه‌ای، در حالیکه در مدل فروندلیچ جذب بر روی سطح هتروژن که دارای انرژی نابرابر است رخ می‌دهد (۱). مدل تمکین برهمکنش بین نمونه‌های جاذب و جذب شونده را در نظر می‌گیرد. در این ایزوترم فرض می‌شود که گرمای جذب کلیه مولکول‌ها در لایه بصورت خطی بدلیل برهمکنش جاذب و جذب شونده کاهش می‌یابد (۱۸). معادله رادشکوویچ برای تعیین انرژی مورد نیاز فرایند جذب استفاده می‌گردد. نکته قابل توجه در معادله رادشکوویچ این است که این معادله سطح

جدول ۳. اطلاعات مربوط به ایزوترم جذب کروم بر روی NAC

NSD	پارامترها	R^2	ایزوترم
۱	$0.08, b=142/85 Q_{max} =$	۰/۹۹۳	لانگمویر نوع ۱
۵	$2, b=125 Q_{max} =$	۰/۵۶۲	لانگمویر نوع ۲
۵/۸	$1/8, b=123/6 Q_{max} =$	۰/۴۷۰	لانگمویر نوع ۳
۳/۵	$0.87, b=130/20 Q_{max} =$	۰/۴۷۰	لانگمویر نوع ۴
۱۷/۸	$15/15, n=90/107 k_f =$	۰/۸۱۲	فروندلیچ
۴۷/۲	$100710, A_T=7/623 Q_{max} =$	۰/۷۷۴	تمکین
۵/۱	$0.00009, k_{DR} = 125/712 Q_{max} =$	۰/۶۴۱	دوبینین - رادشکوویچ



نمودار ۵. ایزوترم جذب لانگمویر نوع ۱ (شرایط واکنش: غلظت Cr(VI) ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH ۲، دوز جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان ۱۸۰ دقیقه)

بحث

همان‌طور که ذکر شده پارامترهای مؤثر بر جذب عبارتند از: pH، غلظت اولیه کروم، غلظت جاذب و زمان تماس. pH یکی از پارامترهای مهم، در کنترل فرایند جذب کروم در محلول‌های آبی است. در صورتی که pH محیط‌های آبی کمتر از ۶ باشد کروم به شکل آنیون دی کرومات CrO_4^{2-} در pH بین ۱ تا ۶ به شکل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و HCrO_4^- و در pH کمتر از ۱ به شکل H_2CrO_4 وجود دارد (۱۹). غلظت بالای یون‌های H^+ باعث افزایش جذب کروم و غلظت بالای OH^- باعث کاهش جذب کروم در محلول‌های آبی می‌شود (۷). با توجه به این‌که pH_{PZC} NAC و SAC به ترتیب ۶/۶ و ۷/۴ می‌باشد، در pH پایین‌تر از pH_{PZC} به دلیل افزایش بار مثبت بر روی سطح جاذب میزان جذب کروم افزایش می‌یابد و در pH بالاتر از pH_{PZC} بار منفی بر روی سطح جاذب افزایش یافته و باعث دفع آنیون‌های کروم می‌شود (۱۹). مطالعات مختلفی که توسط محققان مختلف صورت گرفته است نتایج مشابهی را نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای که توسط Liu و همکاران در سال ۲۰۱۳ در حذف کروم توسط کربن فعال بر پایه آهن صورت گرفت، نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۱۱/۵، راندمان حذف از ۹۹٪ به ۱۲٪ کاهش یافت (۲۰). هم‌چنین طی مطالعه‌ای که توسط Wei و همکاران در سال ۲۰۱۳ با استفاده از جاذب استخوان متخلخل خوک انجام شد، نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۹ راندمان حذف از ۹۹/۹٪ به ۲۷٪ کاهش داشته است (۱۹). نمودار ۲ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش در مساحت سطح و مکان‌های موجود برای جذب بر روی سطح جاذب، میزان جذب کروم افزایش یافته است. بنابراین غلظت پهنه جاذب به غلظت کروم وابسته است و با افزایش غلظت اولیه کروم، مقدار جاذب افزایش می‌یابد (۲۱). Demiral و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با استفاده از تفاله‌های زیتون در شرایطی که غلظت کروم ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان جاذب ۲ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ ساعت بود، میزان جذب کروم را ۹۷٪ گزارش نمودند (۱۲). هم‌چنین در مطالعه‌ای که توسط Bhattacharya و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با استفاده از خاک اره به میزان ۵ گرم در لیتر و غلظت کروم ۵۰ میلی‌گرم در لیتر صورت گرفت بعد از ۴ ساعت زمان تماس، میزان

جذب کروم شش ظرفیتی ۸۰/۷٪ گزارش نمودند (۲۲). با افزایش زمان میزان حذف کروم افزایش می‌یابد، این افزایش جذب می‌تواند ناشی از افزایش تعداد برخوردهای بین آلاینده و جاذب باشد. با توجه به میزان ثابت غلظت کروم ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، افزایش حذف کروم با افزایش مقدار NAC را می‌توان به وجود جایگاه‌های فعال جذب بیشتر و افزایش میزان انتقال جرم نسبت داد. تحقیقات مشابه نشان داد که استفاده از سبوس برنج و خاک اره، ۴ تا ۲۰ گرم در لیتر و افزایش زمان تماس به ۱۸۰ دقیقه، راندمان حذف کروم به ترتیب از ۷۶/۶۳٪ به ۹۱/۷۵٪ و از ۸۴/۹۵ به ۹۴/۳۳٪ افزایش یافته است (۲۳). با افزایش میزان جاذب بر خلاف افزایش راندمان حذف، میزان ظرفیت جذب روند معکوس را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت جاذب، به دلیل تجمع بیش از حد ذرات جاذب و ایجاد تداخل، میزان جذب کاهش پیدا کرده است. این روند در تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است (۲۴). از عوامل مهم مؤثر بر طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت فرایند جذب می‌باشد، که به دلیل مکانیسم‌های مؤثر بر این فرایند برای ما مهم هستند (۲۵). پیروی فرایند جذب از معادله واکنش درجه دوم نوع ۱ نشان می‌دهد که در فرایند جذب دو واکنش به صورت موازی در جذب کروم بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می‌رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ادامه می‌یابد (۱۶). مطالعات انجام شده توسط Sun و Yang در سال ۲۰۱۴ نشان داد که مکانیسم جذب کروم از معادله درجه دوم تبعیت می‌کند (۹، ۶). جذب یون‌های فلزی توسط جاذب شامل سه مرحله است: ۱- حرکت آلاینده مورد نظر در توده مایع و رسیدن به لایه مرزی ۲- انتشار آلاینده در لایه مرزی ۳- نفوذ درون منافذ بر روی جاذب و جذب سطحی (۲۶). در بیشتر تحقیقات دو مرحله نفوذ درون لایه مرزی و منافذ بر روی جاذب را به عنوان مراحل محدود کننده سرعت جذب می‌دانند. که در این مطالعه به منظور بررسی این امر از مدل انتشار لایه‌ای (۱۶) و انتشار درون ذره‌ای (۱۷) استفاده گردید.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fd}t$$

$$q = k_{id}t^{0.5} + C$$

انتشار لایه‌ای (۱۶)

انتشار درون ذره‌ای (۱۷)

جذب کروم بر روی جاذب از فاکتور جداسازی ثابت بدون بعد یا عامل تعادلی (R_L) استفاده می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (18)$$

K_L ثابت لانگمویر (mg/l)، C_0 غلظت اولیه کروم (mg/l) می‌باشد. اگر مقدار R_L بین صفر و ۱ باشد ($0 < R_L < 1$) نشان دهنده مطلوب بودن فرایند جذب می‌باشد (۲۶). در آزمایش‌های انجام شده، میزان R_L در ایزوترم لانگمویر نوع ۱ برای NAC ۰/۰۴۲ تا ۰/۸۵ و برای SAC ۰/۰۵۴ تا ۰/۳۸ بدست آمد. بنابراین فرایند جذب برای کربن NAC و SAC در حد مطلوب می‌باشد.

در معادله بالا K_{fd} و K_{id} به ترتیب ثابت انتشار لایه‌ای و ثابت انتشار درون ذره‌ای هستند. در جدول ۴ میزان R^2 مدل انتشار درون ذره‌ای برای دو جاذب NAC و SAC از مدل انتشار لایه‌ای بالاتر است. این نتیجه نشان می‌دهد که انتشار درون ذره‌ای، عامل اصلی محدود کننده سرعت، جذب کروم شش ظرفیتی می‌باشد.

در آزمایش ایزوترم با توجه به بزرگتر بودن R^2 در مدل لانگمویر نوع ۱ نسبت به مدل‌های دیگر، جذب کروم بر روی ذرات NAC و SAC به صورت سطح تک لایه‌ای صورت گرفته، و جذب کروم بر روی این دو جاذب از مدل لانگمویر ۱ تبعیت می‌کند. این نتیجه در بسیاری از تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است (۲۱، ۱۵). برای تعیین مطلوب بودن فرایند

جدول ۴. نتایج مدل انتشار لایه‌ای و انتشار درون ذره‌ای جذب کروم بر روی دو جاذب NAC و SAC

نوع انتشار	غلظت NAC(g/l)			غلظت SAC (g/l)		
	۰/۴	۰/۸	۱	۰/۴	۰/۸	۱
انتشار لایه‌ای						
R^2	۰/۹۰۵	۰/۹۱۰	۰/۸۸۵	۰/۹۴۲	۰/۹۶۸	۰/۸۳۲
$K_{fd}(\text{mg/g min}^{0.5})$	۰/۰۵۴	۰/۰۲۳	۰/۰۱۸	۰/۱۳۶	۰/۰۲۸	۰/۰۲۹
انتشار درون ذره‌ای						
R^2	۰/۹۱	۰/۹۴۳	۰/۹۴۰	۰/۹۷۴	۰/۹۸۳	۰/۹۹۱
$K_{id}(\text{mg/g min}^{0.5})$	۰/۰۹۱	۰/۲۶۳	۰/۳۴۱	۰/۳۰۹	۰/۳۶۹	۰/۹۰۷

دست آمد. بنابراین NAC می‌تواند، به دلیل ویژگی‌های سطح و حجم بالای منافذ، به عنوان جاذب موثر، مقرون به صرفه، دسترسی آسان در طبیعت، سادگی در آماده سازی و دوست دار محیط‌زیست جهت حذف کروم شش ظرفیتی از آب‌های آلوده مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های مالی و تجهیزاتی دانشگاه تربیت مدرس جهت انجام این پژوهش تقدیر و تشکر به عمل آورند.

نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور مقایسه کارایی کربن فعال شده با کلرید آمونیوم با کربن فعال تجاری برای حذف کروم از محلول‌های آبی انجام شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف کروم شش ظرفیتی، توسط NAC، به pH وابستگی زیادی دارد و بالاترین راندمان در pH برابر با ۲ به دست آمد. سینتیک جذب کروم از معادله واکنش درجه دوم نوع ۱ و ایزوترم جذب از مدل لانگمویر نوع ۱ تبعیت می‌کند. انتشار درون ذره‌ای عامل اصلی محدود کننده سرعت جذب کروم شش ظرفیتی می‌باشد و جذب کروم یک فرایند وابسته به جاذب، غلظت اولیه کروم، pH و زمان تماس می‌باشد. حداکثر ظرفیت جذب NAC و SAC به ترتیب ۱۴۲/۸۵ mg/g و ۶۳/۶۹ mg/g به

References

1. Deveci H, Kar Y. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013;19(1):190-6.
2. Anandkumar J, Mandal B. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent. *Journal of hazardous materials* 2009;168(2-3):633-40.
3. Memon JR, Memon SQ, Bhangar MI, El-Turki A, Hallam KR, Allen GC. Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 2009;70(2):232-7.
4. Kumar M, Tamilarasan R. Kinetics, equilibrium data and modeling studies for the sorption of chromium by *Prosopis juliflora* bark carbon. *Arabian Journal of Chemistry* ;2013. [online]. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001597>.
5. Gupta VK, Rastogi A, Nayak A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;342(1):135-41.
6. Yang J, Yu M, Chen W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015;21:414-22.
7. Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*. 2012;132(2):693-700.
8. Varga M, Takács M, Zárny G, Varga I. Comparative study of sorption kinetics and equilibrium of chromium (VI) on charcoals prepared from different low-cost materials. *Microchemical Journal* 2013;107:25-30.
9. Sun Y, Yue Q, Mao Y, Gao B, Gao Y, Huang L. Enhanced adsorption of chromium onto activated carbon by microwave-assisted H₃PO₄ mixed with Fe/Al/Mn activation. *Journal of hazardous materials* 2014;265:191-200.
10. Baral SS, Das SN, Rath P. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal* 2006;31(3):216-22.
11. Anirudhan T, Nima J, Divya P. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. *Applied Surface Science*. 2013;279:441-9.
12. Demiral H, Demiral I, Tümsük F, Karabacakoglu B. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal* 2008;144(2):188-96.
13. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 2013;214:172-9.
14. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal* 2013;217:119-28.
15. Wang XS, Li ZZ, Tao SR. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management* 2009;90(2):721-9.
16. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of hazardous materials* 2012;217:123-32.
17. Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2011;102(1):127-42.
18. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials* 2009;170(1):127-33.

19. Wei S, Li D, Huang Z, Huang Y, Wang F. High-capacity adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using a hierarchical porous carbon obtained from pig bone. *Bioresource technology* 2013;134:407-11.
20. Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L. Preparation and evaluation of activated carbon-based iron-containing adsorbents for enhanced Cr (VI) removal: Mechanism study. *Chemical Engineering Journal*. 2012;189:295-302.
21. Moussavi G, Barikbin B. Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal* 2010;162(3):893-900.
22. Bhattacharya A, Naiya T, Mandal S, Das S. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. 2008;137(3):529-41.
23. Bansal M, Singh D, Garg V. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of hazardous materials* 2009;171(1):83-92.
24. Albadarin AB, Mangwandi C, Ala'a H, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MN. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 2012;179:193-202.
25. Jung C, Heo J, Han J, Her N, Lee S-J, Oh J, et al. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* 2013;106:63-71.
26. Avila M, Burks T, Akhtar F, Göthelid M, Lansåker P, Toprak M, et al. Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *Chemical engineering journal* 2014;245:201-9.

Use of carbon activated with NH_4Cl for Cr(VI) removal from the contaminated waters: kinetic and isotherm

Gholamreza Moussavi¹, Fatemeh Zhiyani², Ahmad Alahabadi³

Original Article

Abstract

Background: Chromium is one of heavy metals that presents in industrial effluents. Due to the negative effects of chromium on living organisms and environment its concentration in effluents that discharge to receiving ecosystem must be decreased. The aim of this study was to find out the efficiency of NH_4Cl -induced activated carbon (NAC) for the removal of chromium-VI from aqueous solutions and its comparison with commercial activated carbon (SAC).

Methods: In this Study, the effects of pH, initial concentration of chromium-VI, adsorbent dose and contact time on the adsorption process were investigated. Adsorption isotherm and kinetic of NAC and SAC for removal of Cr-VI were also determined.

Findings The result showed that NAC removed more than 90% of Cr-VI with its initial concentration of 50 mg/l, optimum dose of 1 gr/L NAC, at pH 2 and 30 minute contact time. The adsorption kinetics fitted well with the pseudo second-order model; however, the adsorption isotherm could be described by the Langmuir model. The maximum adsorption capacity for NAC and SAC was obtained 142.85 and 63.69 mg/g, respectively.

Conclusion: The result showed that NAC compared with SAC was an effective and inexpensive adsorbent for removing chromium-VI from contaminated waters.

Key Words: Adsorption, Activated Carbon, Chromium (VI), Isotherm

Citation: Moussavi Gh, Zhiyani F., Alahabadi A. Use of carbon activated with NH_4Cl for Cr(VI) removal from the contaminated waters: kinetic and isotherm. J Health Syst Res 2015; 11(2): 398-410

Received date: 25.10.2014

Accept date: 01.03.2015

1. Department of Environmental Health Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran (Corresponding Author) Email: moussavi@modares.ac.ir
2. Department of Environmental Health Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
3. Department of Environmental Health Engineering, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran