

## حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولایت سمنان

سه‌ند جرفی<sup>۱\*</sup>، نعمت‌اله جعفرزاده حقیقی‌فرد<sup>۲</sup>، محمدجواد احمدی<sup>۳</sup>، نرجس شاحیدر<sup>۳</sup>، حکیمه پورحسینی<sup>۳</sup>

۱. استادیار، مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست‌محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز، اهواز، ایران  
 ۲. استاد، مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست‌محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز، اهواز، ایران  
 ۳. کارشناس ارشد، مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز، اهواز، ایران

## چکیده

تاریخ دریافت: ۵ آذر ۱۳۹۴

تاریخ پذیرش: ۱۶ فروردین ۱۳۹۵

**اهداف** کروم شش ظرفیتی یکی از فلزات سنگین دارای سمیت بهداشتی و محیط‌زیستی است که از طریق فاضلاب‌های صنعتی وارد منابع پذیرنده آبی می‌شود. هدف از پژوهش فعلی تعیین کارایی زئولیت کلینوپتیلولایت تهیه‌شده از معادن واقع در جنوب شرق سمنان در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول آبی سنتتیک بود.  
**مواد و روش‌ها** پس از اصلاح زئولیت به روش شیمیایی، متغیرهای pH در محدوده ۲-۱۰، دوز جاذب در محدوده ۲-۲۰ گرم بر لیتر، زمان ماند در محدوده ۵-۱۵ دقیقه و غلظت کروم شش ظرفیتی در محدوده ۱۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به روش یک عامل در زمان مطالعه شد. همچنین، همبستگی داده‌ها با ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب بررسی شد.

**یافته‌ها** در سطوح بهینه pH معادل دو، زمان واکنش سی دقیقه، دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بیشترین بازده حذف معادل ۹۹/۵۳ درصد مشاهده شد. ایزوترم فروندلیچ و سینتیک شبه درجه دوم بیشترین همبستگی را با داده‌های تجربی داشت.

**نتیجه‌گیری** نتایج حاصل از پژوهش فعلی در مقیاس آزمایشگاهی نشان می‌دهد که زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت جاذب کارآمدی برای حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی است.

## کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی، زئولیت، کروم شش ظرفیتی.

## مقدمه

تنفسی در انسان می‌انجامد [۱]. آژانس حفاظت محیط‌زیست امریکا و آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، کروم شش ظرفیتی را ماده‌ای سرطان‌زا برای انسان طبقه‌بندی کرده‌اند. حداکثر غلظت مجاز کروم شش ظرفیتی در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است. روش‌های ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی، استخراج با حلال، و فناوری غشایی برای حذف کروم شش ظرفیتی مطالعه شده است [۲]. مشکل فرایندهای مذکور هزینه بالا، مصرف برق و مواد شیمیایی قابل توجه، تولید لجن شیمیایی و ضرورت تصفیه آتی آن برای کاربردهای مقیاس کامل است. بنابراین، ضرورت

ورود فلزات سنگین به منابع آبی به دلیل سمیت بالا، پایداری طولانی و تجمع‌پذیری زیستی در زنجیره غذایی معضلی محیط‌زیستی است. برخی فلزات سنگین حتی در غلظت‌های اندک برای انسان، گیاه یا جانور سمی است. کروم شش ظرفیتی یکی از خطرناک‌ترین فلزات سمی است که در فاضلاب صنایعی نظیر عکاسی، چرم‌سازی، شیشه و سرامیک، تولید رنگدانه‌ها، قارچ‌کش‌ها و آبکاری مشاهده می‌شود. جذب کروم شش ظرفیتی به میزان ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر به بروز مسمومیت، استفراغ، خونریزی، زخم پوست، سرطان ریه و بیماری‌های

\* نویسنده مسئول: سه‌ند جرفی

نشانی: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز

تلفن: ۰۹۱۶۳۱۰۹۱۵۳

رایانه: [sahand369@yahoo.com](mailto:sahand369@yahoo.com)

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۴، شماره ۱، فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۶، ص ۵۵-۶۲

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانامه: [journal@medsab.ac.ir](mailto:journal@medsab.ac.ir)

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

شامل کروم در نظر گرفته شده است مقدادی و همکاران (۲۰۱۵) و بارسزیاک (۲۰۱۴) مطالعه کرده‌اند [۹، ۱۰]. هدف از پژوهش فعلی تعیین عوامل مؤثر بر بازده حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت تهیه‌شده از معادن جنوب شرق استان سمنان و مطالعه ایزوترم و سینتیک‌های تعادل جذب بود.

## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی

آزمایش‌های جذب در این تحقیق با استفاده از پساب سنتتیک ساخته‌شده از مواد شیمیایی شرکت مرک آلمان انجام گرفت. محلول استاندارد کروم شش ظرفیتی با استفاده از نمک دی‌کرومات پتاسیم ( $K_2Cr_2O_7$ ) تهیه شد. غلظت‌های مورد مطالعه برای کروم شش ظرفیتی در این طرح با توجه به غلظت معمول این فلز در پساب صنعتی انتخاب و روزانه تهیه شد. pH محلول‌های تهیه‌شده با HCl و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم و با pH متر دیجیتال اندازه‌گیری می‌شد. ژئولیت کلینوپتیلولایت مورد استفاده از معادن واقع در جنوب شرق استان سمنان از طریق شرکت معدنی افرازند تهیه و به آزمایشگاه انتقال داده شده است. ژئولیت‌ها، نخست خردسازی و با استفاده از الک‌های استاندارد با مش ۴۰ دانه‌بندی شد [۱۱]. برای حذف ذرات ریز و نمک‌ها، نمونه‌های ژئولیت سه مرتبه با آب مقطر شسته، سپس درون اون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا رطوبت از بین حفرات درونی آن خارج شود [۱۲].

### روش اجرای پژوهش

آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته با دستگاه شیکر در دمای آزمایشگاهی ۲۴ تا ۲۷ درجه سلیسیوس و سرعت اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه در حجم ۱۰۰ mL انجام شد. پارامترهای مؤثر بر میزان حذف فلز شامل pH، زمان تماس، غلظت اولیه یون فلزی و دوز جذب بود [۱۳]. مراحل و روند اجرای پژوهش مطابق جدول ۱ است.

تعادل جذب فلز در محلول آبی با استفاده از معادله (۱) تعیین شد [۱۴].

$$q_t = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

$q_t$  مقدار یون فلزی جذب‌شده در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی برحسب میلی‌گرم بر لیتر،  $C_e$  غلظت تعادلی یون فلزی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و  $V$  حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر است.

تحقیق در مورد روش‌های کارآمد، ارزان و دوستدار محیط‌زیست وجود دارد.

جذب سطحی با استفاده از کربن فعال یا جاذب‌های طبیعی نظیر پوسته سخت‌پوستان دریایی (کیتوزان)، زایدات کشاورزی مثل باگاس یا خاک‌های ژئولیتی روش حذف آلاینده‌های زیستی تجزیه‌ناپذیر و خطرناک از طریق تغییر فاز و نگه‌داشت در ساختار جامد و دارای سطح ویژه بالاست. کربن فعال جاذبی شناخته‌شده و کارآمد است، ولی به دلیل گرانی کاربردهای مقیاس کامل آن دشوار است. لذا، ضرورت تحقیق برای جایگزینی جاذب‌های ارزان و در دسترس وجود دارد. استفاده از جاذب‌هایی نظیر خاک‌های ژئولیتی، جاذب‌های حاصل از زیدات کشاورزی، جاذب‌های حاصل از سخت‌پوستان دریایی و لجن‌های فاضلاب برای حذف فلزات سنگین مورد توجه محققان قرار گرفته است [۳، ۴]. در میان جاذب‌های طبیعی، خاک‌های ژئولیتی جایگزینی مؤثر و کارآمد برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مطرح است [۲]. مشخصه‌های بارز ژئولیت طبیعی شامل قابلیت تبادل یونی، جذب سطحی، ارزان و دوستدار محیط‌زیست بودن است. شبکه ژئولیت از نظر ساختمانی چارچوبی آلومینوسیلیکاتی و تشکیل‌دهنده شبکه سه‌بعدی بی‌پایانی از چهاروجهی‌های سیلیکات و آلومینات است که از طریق به اشتراک گذاشتن اکسیژن به هم متصل شده است [۵]. فرمول ژئولیت به صورت  $Mx/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$  است که  $M$  نشان‌دهنده کاتیون موجود در شبکه‌ای با ظرفیت  $n$  و  $w$  تعداد مولکول‌های آب است. ساختار کریستالی داخلی و پیچیده ژئولیت منجر به سطح ویژه و قابل توجهی شده است [۶]. این مشخصه دلیل اصلی غلبه خواص جذب سطحی بر تبادل یونی است.

از سویی، با توجه به بار ۳+ آلومینیم و ۴+ سیلیس، جایگزینی چارچوب سیلیس و آلومینیم کمبود بار ایجاد می‌کند که عامل اصلی نیاز به کاتیون‌های موازنه‌کننده بار برای حفظ حالت خنثی است. بنابراین، ژئولیت‌ها برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی کارآمد محسوب می‌شود. ژئولیت‌های کلینوپتیلولایت با خواستگاه جغرافیایی مختلف به دلیل تفاوت در ساختار شیمیایی و سطح ویژه، رفتار جذب سطحی متفاوتی از خود بروز می‌دهند [۷]. از آنجا که کروم شش ظرفیتی آلاینده‌ای سمی و به صورت اکسی‌آنیون در محلول حضور می‌یابد، پتانسیل حذف آن به روش تبادل یونی کاهش و احتمال جذب سطحی آن افزایش خواهد یافت [۸]. قابلیت استفاده از ژئولیت‌های طبیعی با منشأ متفاوت از ژئولیت مورد استفاده در پژوهش فعلی را که جاذب در حذف فلزات سنگین

نمایش خطی ایزوترم تمکین به صورت معادله (۶) است.

$$q_e = q_m \ln k_T + q_m \ln C_e \quad (6)$$

در این معادله  $K_T$  ثابت تجربی تمکین (لیتر بر میلی گرم) است [۱۵-۱۸].

#### سینتیک‌های جذب سطحی

مطالعه سینتیک جذب برای تعیین سازوکار غالب واکنش مفید است [۱۹]. در این تحقیق مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شده است. معادله خطی این سینتیک‌ها به ترتیب به صورت معادله (۷) و (۸) است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1p} t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2p} q_e^2} + \frac{t}{q_t} \quad (8)$$

$k_{1p}$  ثابت سرعت درجه اول (بر ساعت)،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت جذب در حال تعادل و در زمان  $t$  است.

#### روش‌های آزمایشگاهی

سنجش غلظت کروم شش ظرفیتی با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (مدل AAS vario6) انجام شد. نمونه‌ها طبق روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب برای آنالیز کروم شش ظرفیتی تهیه شد [۲۰]. تجزیه و تحلیل شیمیایی ژئولیت با پراش اشعه X (XRD)، درصد عناصر آن از طریق طیف‌نگار فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و تعیین سطح ویژه ژئولیت با آزمون برونر-امت-تلا (BER) انجام شد.

#### نتایج

##### خصوصیات ژئولیت کلینوپتیلولایت

بر اساس آنالیز پراش اشعه ایکس نوع عناصر موجود در نمونه ژئولیت (شکل ۱) شامل سیلیس، آلومینیم، آهن، پتاسیم، منیزیم و کلسیم بود. بر مبنای آنالیز BET، سطح ویژه آن ۲۰/۸۳ مترمربع بر گرم تعیین شد. بر اساس آنالیز طیف‌نگار فلورسانس اشعه ایکس (جدول ۲) بیشترین کمیت عناصر به میزان ۶۷/۴۴ درصد مربوط به سیلیس و پس از آن آلومینیم و مواد فرار به ترتیب با مقادیر ۱۰/۹ و ۱۰/۴۹ درصد بود.

##### تعیین اثر جاذب

نتایج اثر غلظت جاذب بر بازده حذف کروم شش ظرفیتی در محدوده ۲-۲۰ گرم بر لیتر، pH معادل ۶، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و غلظت کروم شش ظرفیتی ورودی ۵۰ میلی گرم بر لیتر در شکل ۲ نشان داده شده است.

#### جدول ۱. مراحل اجرای پژوهش

مرحله	متغیر و محدوده مورد مطالعه	متغیرهای ثابت
اول	۲، ۵، ۸، ۱۵ و ۲۰ دوز جاذب (گرم بر لیتر): زمان ۱۲۰ دقیقه غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر	pH در سطح بهینه زمان تماس (دقیقه) ۱۲۰ دقیقه
دوم	۲، ۴، ۶، ۸ pH در محدوده ۲ و ۱۰ غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر	دوز جاذب ۲ گرم بر لیتر pH در سطح بهینه
سوم	۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۶۰ زمان تماس (دقیقه): ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ غلظت کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر	دوز جاذب در سطح بهینه pH در سطح بهینه
چهارم	۲۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ تعیین اثر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی (میلی گرم بر لیتر): ۱۰ زمان در سطح بهینه	دوز جاذب در سطح بهینه pH در سطح بهینه
پنجم	تعیین ایزوترم و سینتیک‌های واکنش در شرایط بهینه و هفت زمان واکنش متغیر	

#### ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ (D-R) برای داده‌های تجربی استفاده شد. فرم خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله (۲) است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left[ \frac{1}{q_{\max} \times k_L} \right] + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

$k_L$  پارامتر ثابت لانگمویر (لیتر بر میلی گرم)،  $q_{\max}$  حداکثر جذب (میلی گرم بر گرم)،  $q_e$  ظرفیت تعادلی جذب (میلی گرم بر گرم) و  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (میلی گرم بر لیتر) است [۱۵-۱۸].

نمایش خطی مدل فروندلیچ به صورت معادله (۳) است.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + (1/n) \text{ log } C_e \quad (3)$$

مدل خطی ایزوترم دوبینین-رادشکوویچ در معادله (۴) ارائه شده است.

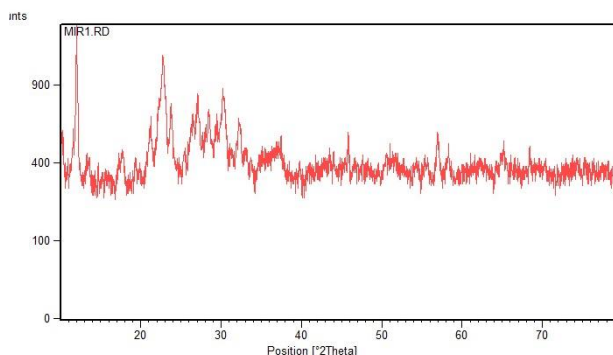
$$\ln q_e = \ln q_m - D\varepsilon^2 \quad (4)$$

در این معادله  $D$  ثابت ایزوترم دوبینین-رادشکوویچ (مول<sup>۲</sup> کیلوژول<sup>۲</sup>) و  $\varepsilon$  پتانسیل پلانی نامیده می‌شود. پتانسیل پلانی با معادله (۵) محاسبه می‌شود.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + C_e^{-1}) \quad (5)$$

**اثر pH بر بازده حذف کروم ۶ ظرفیتی**

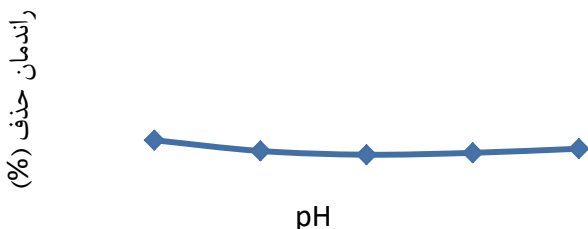
نتایج اثر pH بر بازده حذف کروم شش ظرفیتی در محدوده pH ۲ الی ۱۰، دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و غلظت کروم شش ظرفیتی ورودی ۵۰ میلی گرم بر لیتر در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش pH، راندمان نخست کاهش و سپس سیر صعودی دارد. بیشترین بازده حذف به میزان ۴۸/۴۹ درصد (غلظت خروجی ۲۵/۵۲ میلی گرم بر لیتر) در pH برابر ۲ و کمترین بازده حذف ۴۳/۶ درصد (غلظت خروجی ۲۸/۲ میلی گرم بر لیتر) در pH معادل ۶ به دست آمد. بنابراین، pH معادل ۲ برای ادامه مطالعات انتخاب شد. ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی در این pH معادل ۳/۰۶ میلی گرم بر گرم است.



شکل ۱. آنالیز پراش اشعه ایکس زئولیت کلینوپتیلولولایت

جدول ۲. ترکیب شیمیایی زئولیت کلینوپتیلولولایت

ترکیبات	درصد وزنی
دی اکسید سیلیسیم	۶۷/۴۴
اکسید آلومینیم	۱۰/۹
اکسید پتاسیم	۴/۳۹
اکسید سدیم	۳/۷۱
اکسید کلسیم	۱/۲۴
زئولیت	۰/۸۴
اکسید منیزیم	۰/۳۳
اکسید تیتانیوم	۰/۱۹
گوگرد	۰/۴۷
مواد فرار	۱۰/۴۹



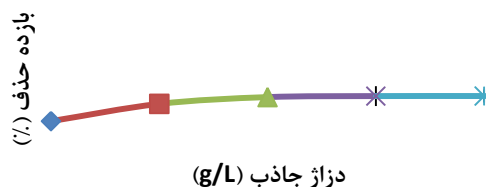
شکل ۳. تعیین اثر pH بر بازده حذف کروم شش ظرفیتی در دوز جاذب ۸ g/L، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دور اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه

**اثر زمان تماس بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی**

تغییرات بازده حذف کروم شش ظرفیتی در مقادیر بهینه جاذب و pH، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان‌های واکنش ۱۰-۱۵۰ دقیقه در شکل ۴ نمایش داده شده است. با افزایش زمان، بازده حذف کروم شش ظرفیتی افزایش یافت و در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به ۴۹/۷۸ درصد رسید. به دلیل مشاهده نقطه عطف منحنی در زمان ۳۰ دقیقه و این نکته که غلظت تعادلی جذب حاصل شده است، زمان واکنش ۳۰ دقیقه با بازده حذف برابر با ۴۷/۴۶ درصد و ظرفیت جذب ۲/۹۶ میلی گرم بر گرم به عنوان زمان بهینه تعیین شد.

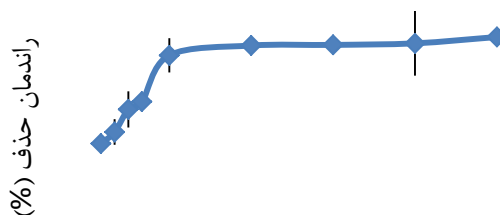
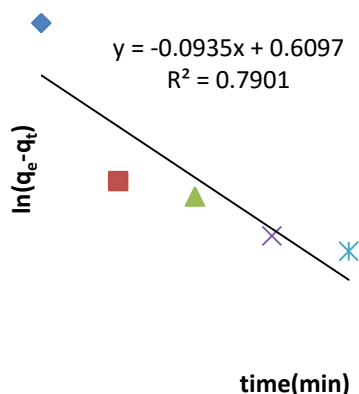
**تعیین اثر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی**

تغییرات بازده حذف در غلظت‌های متغیر کروم شش ظرفیتی، مقادیر بهینه جاذب و pH و در زمان تعادل ۳۰ دقیقه در شکل ۵ ارائه شده است. با افزایش غلظت اولیه فلز بازده حذف کاهش یافت. بیشترین بازده حذف به میزان ۹۹/۵۳ درصد در غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۱۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.



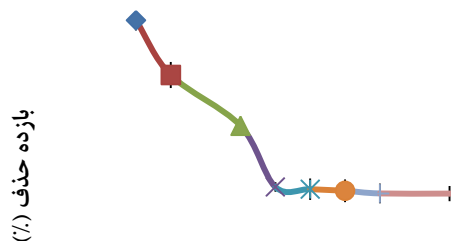
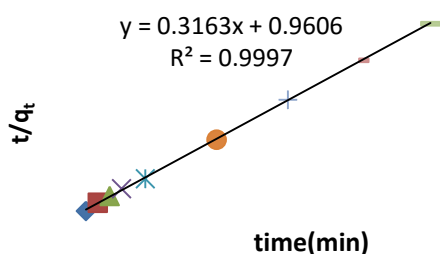
شکل ۲. تعیین اثر دوز جاذب بر بازده حذف کروم شش ظرفیتی، در pH برابر ۶، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دور اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه

با افزایش دوز جاذب بازده حذف، نخست افزایش و در دوزهای بیش از ۸ گرم بر لیتر شیب صعودی کند شده است. بیشترین بازده حذف به میزان ۴۴/۹۷ درصد در دوز ۲۰ گرم بر لیتر مشاهده شد. بازده حذف در دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر معادل ۴۲/۹۹ درصد بود. به دلیل معنادار نبودن اختلاف نتایج در غلظت‌های جاذب ۸، ۱۰ و ۲۰ گرم بر لیتر ( $P < 0.05$ ) و مزیت مصرف کمتر جاذب، دوز ۸ گرم بر لیتر با ظرفیت جذب ۲/۶۹ میلی گرم بر لیتر سطح بهینه تعیین شد.



زمان تماس (دقیقه)

شکل ۴. تعیین اثر زمان واکنش بر بازده حذف کروم شش ظرفیتی در مقادیر بهینه جاذب و pH، دور اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه و غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر



غلظت کروم (mg/L)

شکل ۵. تعیین اثر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در pH معادل ۲، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، دور اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه و دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر

شکل ۶. مطابقت داده‌های تجربی حذف کروم شش ظرفیتی به وسیله زئولیت با الف) سینتیک شبه درجه اول و ب) سینتیک شبه درجه دوم

#### تعیین ایزوترم‌ها و سینتیک جذب

نتایج ضرایب ایزوترم‌های جذب و مطالعات سینتیکی در جدول ۳ و ۴ آمده است. بر اساس نتایج همبستگی داده‌ها، ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹ و ایزوترم دوینین-رادشکوچ با ضریب همبستگی ۰/۹۷۵ مطابق بیشتری نسبت به دیگر ایزوترم‌ها داشت. همچنین، داده‌های تجربی نشان می‌دهد (ضریب همبستگی ۰/۹۹) که سینتیک جذب از معادلات شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

#### بحث

با بررسی منحنی اثر جاذب (شکل ۲)، در محدوده ۲ تا ۸ گرم بر لیتر افزایش سریعی در راندمان جذب مشاهده می‌شود. پس از آن تا میزان ۲۰ گرم بر لیتر راندمان رشد کندی دارد. با افزایش غلظت جاذب سطح تماس جذب افزایش و در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد، اما ظرفیت جذب (میزان جذب بر

واحد جرم جاذب) کاهش پیدا می‌کند. دلیل کاهش ظرفیت جذب را می‌توان به واکنش‌های داخل ذره‌ای از جمله تراکم نسبت داد. این امر موجب کاهش مساحت سطحی جاذب و افزایش سایت‌های غیراشباع روی سطح جاذب می‌شود [۲۱]. در تحقیق موسوی و همکاران برای حذف اسید هیومیک‌ها با استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح‌نشده، نتایج مشابهی به دست آمد. در تحقیق آن‌ها با افزایش دوز ماده جاذب از ۲ به ۱۰ گرم بر لیتر راندمان حذف از ۳۰ به ۸۰ درصد افزایش یافت. آن‌ها دلیل افزایش راندمان حذف را با افزایش دوز ماده جاذب این‌گونه بیان کردند که افزایش نیروی‌های جذب واندرالس و نیروهای جذب الکترواستاتیکی بین زئولیت طبیعی و مولکول‌های اسید هیومیک باعث افزایش راندمان حذف می‌شود [۲۱].

جدول ۳. ضرایب ایزوترم‌های جذب کروم شش ظرفیتی با زئولیت pH برابر ۲، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر غلظت‌های اولیه کروم شش ظرفیتی ۱۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

ایزوترم	لانگمویر	فروندلیچ	تمکین	دوبینین - رادشکوچ
ضریب همبستگی	ضریب همبستگی	ضریب همبستگی	ضریب همبستگی	ضریب همبستگی
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (lit/mg)	$K_f$ (mg/g)	$R^2$	$E$ (kJ/mol)
		$N$	$K_i$ (lit/mg)	$D$ (mol <sup>2</sup> /kJ)
پارامتر			$q_m$ (mg/g)	$q_m$ (mg/g)
کروم	۸۳۴/۰	۶۵/۱	۱۸۲/۱	۷۵/۲۴
	۰۸/۰	۲۲/۲	۹۱۹/۰	$6 \times 10^{-9}$
	۸۷/۷	۹۹/۰	۸۴۲/۰	۱۲/۹

جدول ۴. پارامترهای مربوط به سینتیک‌های جذب کروم شش ظرفیتی با زئولیت pH برابر ۲، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و دوز جاذب ۸ گرم بر لیتر

سنتیک	شبه درجه اول	شبه درجه دوم
پارامتر	ضریب همبستگی	ضریب همبستگی
	$K_{1p}$ (h)	$K_{2p}$ (mg/h)
	$q_{cal}$ (mg/g)	$q_{cal}$ (mg/g)
کروم ۶	۰۹۳/۰	۱۱/۰
	۸۳/۱	۱۶/۳
	۷۹/۰	۹۹۹/۰

کمک می‌کند [۱۳]. بنابراین، مقادیر پایین pH موجب جذب اکسی‌آنیون‌های کروم شش ظرفیتی بر روی گروه‌های عامل با بار مثبت روی جاذب می‌شود. علاوه بر این، در محلول‌های اسیدی، یون‌های  $HCrO_4^-$  به آسانی با یون‌های  $OH^-$  در سطح فعال مبادله می‌شود. در مقادیر pH بالاتر با افزایش آنیون‌های  $OH^-$ ، رقابت بین اکسی‌آنیون‌ها و  $OH^-$  برای مکان‌های تبادل روی جاذب افزایش می‌یابد و بازدهی جذب کمتر می‌شود [۲۴]. این یافته‌ها با نتایج شیا و همکاران در مطالعه‌ای روی حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکمپوزیت زئولیت همخوانی داشت. در مطالعه آن‌ها نیز بهترین نتایج در pH معادل ۲ به دست آمد [۲۵]. با افزایش غلظت اولیه فلز راندمان حذف کاهش یافت. به نحوی که ماکزیمم حذف در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. علت کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه فلز این است که نیروی‌های دافعه بین مولکول‌های فلز جذب‌شده روی سطح جاذب افزایش پیدا می‌کند [۱۸]. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف کروم شش ظرفیتی از معادله ایزوترمی فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹ پیروی می‌کند. تبعیت ایزوترم فروندلیچ حاکی از جذب کروم شش ظرفیتی به صورت یک‌لایه بر سطح ذرات جاذب است. مطابق نتایج به دست آمده از مدل فروندلیچ برای فلز کروم شش ظرفیتی ظرفیت جذب ۷/۸۷ میلی‌گرم بر گرم است [۱۷].

در بسیاری از مطالعات، سینتیک جذب از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند. اگر غلظت اولیه ماده مورد جذب کم

با توجه به شکل ۳، با افزایش زمان تماس، راندمان حذف کروم شش ظرفیتی افزایش می‌یابد. در زمان‌های تماس بالاتر از ۳۰ دقیقه راندمان حذف با سرعت اندکی افزایش پیدا می‌کند. نرخ حذف فلز در مراحل نخست بیشتر است، زیرا تماس جاذب با محلول فلزی و تعداد محل‌های خالی روی سطح جاذب بیشتر است. با گذشت زمان تعداد این محل‌ها کاهش می‌یابد و با اشغال تدریجی این محل‌ها به وسیله فلز نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده جذب‌شونده افزایش و میزان حذف یا همان جذب فلز کاهش می‌یابد [۲۳].

در pH اسیدی بیشترین راندمان حذف کروم شش ظرفیتی مشاهده شد. با افزایش pH، راندمان نخست کاهش، سپس سیر اندکی صعودی دارد. کروم شش ظرفیتی در محلول‌های آبی به صورت بی‌کرومات ( $HCrO_4^-$ ) و کرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) حضور دارد که در pHهای کمتر از ۴ بی‌کرومات و در pHهای بیش از ۹ کرومات غالب است. جذب گونه‌های کروم موجود در محلول را می‌توان با واکنش‌های متقابل الکترواستاتیکی بین سطح زئولیت و گونه‌های محلول کروم و خاصیت انتخابی سطح زئولیت به گونه‌های کروم نسبت داد. در pH اسیدی که بی‌کرومات غالب است، تمایل گروه‌های فعال دارای بار مثبت روی سطح زئولیت به آن بیشتر است. از این رو، بازده حذف نیز بالاتر بوده است. با توجه به مقدار pH نقطه ایزوالکتریکی اندازه‌گیری شده معادل ۷ برای زئولیت مورد استفاده، در pH کمتر از ۷ سطوح دارای بار مثبت بر روی زئولیت غالب است. این عوامل به جذب بیشتر اکسی‌آنیون‌ها



میلی گرم بر لیتر، بیشترین بازده کروم شش ظرفیتی ۴۷/۴۶ درصد به دست آمد. در دوز ۸ گرم بر لیتر به‌ازای غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر بیشترین بازده کروم شش ظرفیتی ۴۲/۹۹ درصد به دست آمد. در شرایط بهینه، به‌ازای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر بازده حذف به ۹۹/۵۳ درصد افزایش یافت. داده‌های حذف با ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله محصول طرح تحقیقاتی پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد محمدجواد احمدی است با عنوان «مطالعه میزان بازدهی و عوامل مؤثر بر کارایی زئولیت کلینوپتیلولایت در حذف کادمیوم و کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی و تعیین ایزوترم و سینتیک جذب». این طرح در دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز به شماره ETRC9323 تأیید شده است. نویسندگان مراتب قدردانی خود را به دلیل حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه جندی‌شاپور اهواز ابراز می‌دارند.

#### References

- [1] Gueye M, Richardson Y, Kafack F, Blin J. 2014. High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium (VI) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014; 2(1): 273-1.
- [2] Sreenivas K, Inarkar S, Gokhale S, Lele S. Re-utilization of ash gourd (*Benincasa hispida*) peel waste for chromium (VI) biosorption: Equilibrium and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014; 2(1): 455-2.
- [3] Rahmani F, Haghghi M, Amini M. The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO<sub>2</sub>-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015; 31: 142-5.
- [4] Ghodrati S, Mosavi G, Allahabadi A. Comparing the performance of NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon with standard activated carbon for humic acid adsorption from aqueous solutions. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, 2015; 22: 270-1.
- [5] Nguyen T, Loganathan P, Nguyen T, Vigneswaran S, Kandasamy J, Naidu R. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 2015; 270: 393-4.
- [6] Lv G, Li Z, Jiang W, Ackley C, Fenske N, Demarco N. Removal of Cr(VI) from water using Fe(II)-modified natural zeolite. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014; 92: 384-0.
- [7] Kumar V, Hayashi SH. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH<sub>4</sub><sup>+</sup> retention capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 169: 29-5.
- [8] Vassileva P, Voikova D. Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous*

باشد، سینتیک معادله معمولاً از نوع درجه دوم است. در این معادله فرض شده که فرایند جذب فلز بستگی به تعداد یون‌های فلزی حاضر در محلول و نیز مکان‌های جذب آزاد روی سطح جذب دارد [۱۹]. نتایج مدل‌سازی سینتیک نشان می‌دهد که مدل شبه درجه دوم به دلیل بالاترین ضریب همبستگی (۰/۹۹۹) و نزدیک‌ترین مقدار  $q_e$  محاسبه شده به  $q_e$  به دست آمده از نتایج آزمایش‌ها، بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. بنابراین، می‌توان پذیرفت که فرایند جذب با جذب شیمیایی کنترل می‌شود [۱۷]. در مطالعه یوانویچ و همکاران بر روی جذب فلز سنگین مس با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت نیز داده‌ها از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت کرد [۲۶].

#### نتیجه گیری

در pH برابر ۲ به‌ازای غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، بیشترین بازده حذف کروم شش ظرفیتی ۴۸/۴۹ درصد به دست آمد. در زمان واکنش ۳۰ دقیقه به‌ازای غلظت اولیه ۵۰

*Materials*, 2009; 170 (2-3): 948-3.

- [9] Barczyk K, Mozgawa W, Król M. Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014; 133: 876-2.
- [10] Deravanesiyan M, Beheshti M, Malekpour A. The removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solution by two mechanisms using a new sorbent (alumina nanoparticles immobilized zeolite)- Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 2015; 209: 246-7.
- [11] Gedik K, Imamoglu I. Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 155(2): 385-2.
- [12] Kocaoba S, Orhan O, Akyüz T. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 2007; 214: 1-0.
- [13] Ouadjenia-Marouf F, Marouf R, Schott J, Yahiaoui A. Removal of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solution by dam silt. *Journal of Chemistry*, 2014; 6(4): 401-6.
- [14] Sprynsky M, Buszewski B, Terzyk A, Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006; 304(1): 21-8.
- [15] Anari-Anaraki M, Nezamzadeh-Ejehieh A. Modification of an Iranian clinoptilolite nano-particles by hexadecyltrimethyl ammonium cationic surfactant and dithizone for removal of Pb(II) from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015; 404: 272-1.
- [16] Ajoudanian N, Nezamzadeh-Ejehieh A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalixin. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015; 36: 162-9.

- [17] Takdastan A, Tashrifat A, Eslami R, Eslami A. Investigation of the hexavalent chromium adsorption onto activated sugarcane bagasse and determining of the Kinetic and equilibrium modelling. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, 2014; 21: 665-4.
- [18] Mihaly-Cozmuta L, Mihaly-Cozmuta A, Peter A, Nicula C, Tutu H, Silipas D, Indrea E. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *Journal of Environmental Management*, 2014; 137: 69-0.
- [19] Malamis S, Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of hazardous materials*, 2013; 252: 428-61.
- [20] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004; 280: 309-4.
- [21] Moussavi G, Talebi S, Farrokhi M, Sabouti RM. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 2011; 171(3): 1159-9.
- [22] Dal Bosco SM, Jimenez RS, Carvalho WA. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005; 281(2): 424-1.
- [23] Dianati R, Kahe D, Zazouli M. Efficiency of zeolite clinoptilolite in removal of ammonium ion from polluted waters. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 2013; 97: 250-6.
- [24] Sari A, Tuzen M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 160(2): 349-55.
- [25] Shyaa A, Hasan O, Abbas A. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015; 19: 101-7.
- [26] Jovanovic M, Rajic N, Obradovic B. Novel kinetic model of the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by natural clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 2012; 233-234: 57-4.