

## حذف کرومات از محلول های آبی به وسیله زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی

سید باقر مرتضوی<sup>۱</sup>، لیلا رسولی<sup>۲</sup>، حسین کاظمیان<sup>۳</sup>

نویسنده مسئول: تهران، بزرگراه جلال آل احمد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده بهداشت Sbmortazav@yahoo.co.uk

پذیرش: ۸۸/۱۲/۰۵

دریافت: ۸۸/۰۹/۲۵

### چکیده

**زمینه و هدف:** کروم شش ظرفیتی یکی از آلاینده هایی است که در آب های سطحی و زیرزمینی مخاطرات جدی را به وجود می آورد و حذف آن از آب های آلوده و فاضلاب به وسیله روش های مختلف در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی می تواند کروم شش ظرفیتی را از آب های آلوده حذف نماید. هدف از انجام این تحقیق بررسی حذف کروم (VI) از محیط آبی و پارامترهای موثر بر آن به وسیله زئولیت طبیعی اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی است.

**روش بررسی:** در این تحقیق کارایی حذف کروم (VI) و عوامل موثر در حذف شامل دز جاذب، pH محلول و زمان تماس به وسیله زئولیت طبیعی اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (SMZ) در سیستم بسته مورد مطالعه قرار گرفت. یافته ها: نتایج تحقیق نشان داد که SMZ می تواند در غلظت های  $Cr(VI) \text{ mg } 1-25$  با دز بهینه  $0.3 \text{ gr}$ ،  $pH=6$  و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بیش از ۹۰٪ کرومات را حذف نماید.

**نتیجه گیری:** زئولیت طبیعی اصلاح شده توانایی بالایی در حذف کروم (VI) از آب های آلوده دارد. بالاترین درصد حذف  $Cr(VI)$  در  $pH=6$  و زمان تماس بهینه ۱۲۰ دقیقه بوده و داده های جذب در حال تعادل با مدل ایزوترم لانگمیر مطابقت دارد، هم چنین فاکتور جداسازی ( $R_L$ ) نیز بین ۰ و ۱ بود که نشان دهنده جذب مطلوب  $Cr(VI)$  بر روی SMZ می باشد.

واژگان کلیدی: کروم شش ظرفیتی، زئولیت اصلاح شده، سورفاکتانت کاتیونی، محلول های آبی

۱- دکترای بهداشت حرفه ای، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه تربیت مدرس

۳- دکترای شیمی تجزیه، دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و فرایند دانشکده فنی، دانشگاه ملی مالزی (UKM)

## مقدمه

فلزات سنگین در آب ها حتی در مقادیر کم برای سلامتی انسان و حیوان خطرناک و سمی اند، با رشد سریع صنعت و جمعیت، محیط زیست در حال تخریب است. در میان فلزات سنگین کروم یکی از آلاینده های مهم موجود در آب و فاضلاب است که حذف آن از آب های آلوده یا فاضلاب اهمیت دارد (۱).

کروم یکی از فلزات اصلی است که از طریق فعالیت های صنعتی مانند چرم سازی، تولید فلزات، پرداخت فلزات، صنایع تولید رنگ، صنایع استیل و رواناب های کشاورزی وارد بسترهای آبی می شود. کروم به دو شکل سه ظرفیتی و شش ظرفیتی در سیستم های آبی وجود دارد (۲). توزیع ترکیبات محتوی  $Cr^{+3}$  و  $Cr^{+6}$  به پتانسیل اکسیداسیون - احیا (pH(ORP، حضور ترکیبات اکسید کننده و احیا کننده، سینتیک واکنش های اکسیداسیون - احیا، تشکیل کمپلکس های  $Cr^{+3}$  یا نمک های محلول  $Cr^{+3}$  و کل غلظت کروم بستگی دارد (۳).  $Cr^{+6}$  نسبت به  $Cr^{+3}$  محلول تر است، به همین دلیل  $Cr(VI)$  یک اکسیدکننده بسیار قوی می باشد که برای سیستم های بیولوژیکی و محیط زیست خطرناک است. وجود  $Cr(III)$  از نظر تغذیه برای انسان ضروری است در حالی که  $Cr(VI)$  بسیار سمی است.  $Cr(VI)$  از طریق نفوذ، نگره داری ضعیف و دفع نامناسب آن وارد محیط زیست می شود (۴ و ۵).

کروم شش ظرفیتی از نظر ترمودینامیکی پایدار است و غالباً به صورت  $CrO_4^{2-}$  یا  $HCrO_4^{-}$  وجود دارد. معمولاً در آب های آلوده، کروم به شکل شش ظرفیتی وجود دارد. مطالعات نشان داده که تحمل گلوکوسیدی در کودکانی که آب آشامیدنی آنها دارای مقادیر کمی کروم و کادمیوم باشد دچار اختلال می شود. زمان نیمه عمر بیولوژیکی کرومات در بدن انسان طولانی است (۶).

روش های به کار رفته جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی احیا  $Cr^{+6}$  به  $Cr^{+3}$  و ترسیب شیمیایی به صورت  $Cr(OH)_3$ ، تبادل یونی از طریق رزین های پلیمری،

الکترودیالیز، اسمز معکوس و جذب به وسیله کربن فعال می باشد (۷ و ۸).

ژئولیت ها مواد آلومینوسیلیکات هیدراته دارای ساختار متخلخل با سطوح داخلی و خارجی بیشتر  $m^2/g$  و ظرفیت تبادل کاتیونی تا چندین میلی اکی والان در گرم می باشد (۹). کلینوپتیلولایت فراوانترین ژئولیت طبیعی است که دارای فرمول ساختاری  $(K, Ca, Na)_p (Al, Si)_q O_v$  می باشد. این ها یکی از مبادله کننده های غیر آلی سنتتیک هستند که یون های قابل تبادل در آن قرار گرفته و واکنش های تبادل یونی اتفاق می افتد. هر یک مول آلومینیوم یک ظرفیت تبادل کاتیونی برای ساختار ژئولیت است، به دلیل این ویژگی ژئولیت ها نمی توانند کرومات و دیگر یون های منفی را مبادله نمایند (۱۰ و ۱۱).

سورفاکتانت های کاتیونی تمایل بالایی برای مبادله آنیونی دارند، به دلیل این ویژگی سورفاکتانت های کاتیونی برای اصلاح سطح خارجی ژئولیت طبیعی به کار می روند و معمولاً زنجیره بلند آلکیل با یک گروه کوآترنری آمونیوم در انتهای زنجیره خود، مانند هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید دارند (۱۲ و ۱۳). مطالعات اخیر نشان داده که اصلاح ژئولیت ها با سورفاکتانت های کاتیونی مانند HDTM-Br: Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide یک تمایل قوی برای سلنات، کرومات و دیگر مواد آلی غیر قطبی دارد (۱۴-۱۶).

انتخاب هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTM-Br) برای اصلاح ژئولیت طبیعی که با اصطلاح ZMZ: Surfactant Modified Zeolite به کار می رود به دلیل این است که در آب محلول بوده، نسبتاً ارزان قیمت بوده و ظرفیت بالایی برای جذب آنیون ها دارد (۱۷). SMZ پایدار بیولوژیکی و شیمیایی خوبی در pH بالا و پایین و تحت شرایط هوازی و بی هوازی دارد (۱۸).

به تازگی استفاده از ژئولیت ها خصوصاً کلینوپتیلولایت اصلاح شده با سورفاکتانت های کاتیونی برای حذف آلاینده ها از آب به وسیله گروه Li و Bowman مطالعه شده است

متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) مشابه روش پیشنهادی Li و Bowman اصلاح شد (۱۸). برای اصلاح زئولیت طبیعی از (HDTMA-Br) شرکت مرک آلمان که یک نوع سورفاکتانت کاتیونی است استفاده شد. زئولیت ها را پس از ۴۸ ساعت تماس با سورفاکتانت روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm، با آب مقطر شستشو داده شده و در آن به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

### ویژگی های زئولیت طبیعی و SMZ

ویژگی های داخلی زئولیت طبیعی و SMZ شامل: سطح ویژه، قطر متوسط منافذ و حجم منافذ زئولیت طبیعی و SMZ به وسیله روش  $N_2$ - BET دستگاه Belsorp mini 2 اندازه گیری شد و ویژگی های فیزیکی- شیمیایی و کریستالین زئولیت طبیعی و SMZ به ترتیب به وسیله آنالیز فلورسانس و پراکنش اشعه (X) XRF و XRD دستگاه PW 2404 X-ray spectrometer و 'X' Pert MPD کمپانی فیلیپس تعیین گردید.

محلول استوک ۱۰ mg/L دی کرومات پتاسیم ( $K_2Cr_2O_7$ ) شرکت مرک آلمان ساخته شده و غلظت های مورد نیاز کرومات از این محلول تهیه گردید. برای تماس محلول  $Cr(VI)$  و SMZ از ظرف های شیشه ای ۱۰۰ mL استفاده شد.

آزمایش های جذب به صورت ناپیوسته با در نظر گرفتن متغیرهای: مقدار جاذب (۱/۲۵-۱/۰۱ g)، pH (۲-۹)، زمان تماس (۱۲۰-۱۵ دقیقه) انجام شد.

ایزوترم جذب به وسیله اختلاط SMZ ۰/۳ g و  $Cr(VI)$  ۵۰ mL با غلظت ۱/۵-۰/۱ mg/L به مدت ۲۴ ساعت در pH=۶ و دمای آزمایشگاه با سرعت ۱۲۰ rpm شیکر صورت گرفت. محلول در کلیه مراحل پس از طی شدن زمان ماند لازم از کاغذ صافی واتمن رد شده و پس از سانتریفوژ کردن غلظت  $Cr(VI)$  با روش غیر مستقیم بر اساس واکنش بین  $Cr(VI)$  و دی فنیل کاربازید تعیین گردید، مقدار جذب رنگ ایجاد شده به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر (Unico-UV 2100) UV-vi در طول موج ۵۴۰ nm اندازه گیری شد. غلظت  $Cr(VI)$  نمونه ها با

Campos (۲۱-۱۹). نشان داد که اصلاح موردنیت به وسیله EHDDMA (Ethylhexadecyl trimethylammoniu) و HDTMA (Hexadecyl Trimetyl Ammonium) کرومات را حذف می نماید (۲۲) هم چنین جذب کرومات از آب بر روی Montmorillonite اصلاح شده با (HDTMA) به وسیله Majdan و همکارانش بررسی شد، آنها مشاهده کردند که  $Cr(VI)$  به طور عمده بر اساس pH محلول به وسیله تشکیل کمپلکس بین زنجیره آلکیل سورفاکتانت و بی کرومات و آنیون های کرومات جذب می شود (۲۳). اصلاح زئولیت Y با سورفاکتانت کاتیونی به وسیله Yusof ظرفیت حذف  $Cr(VI)$  و  $As(V)$  را افزایش داد (۲۴).

انواع مختلف زئولیت از نوع کلینوپتیلولایت از مکان های مختلف با توجه به وجود ناخالصی ها و منشا مختلف، رفتارهای جذب مختلفی برای یون مورد نظر دارد (۲۵). هدف این تحقیق بررسی حذف  $Cr(VI)$  به وسیله زئولیت طبیعی اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (SMZ) در محیط آبی و پارامترهای موثر بر آن می باشد.

## مواد و روش ها

### اصلاح اولیه زئولیت

زئولیت طبیعی از معادن جنوب سمنان تهیه شد. این زئولیت با آسیاب خرد و به وسیله الک (استاندارد ASTM) در مقیاس  $200 \mu m$  دانه بندی شد، سپس برای حذف ناخالصی ها نمونه ها چندین بار با آب شهر و آب مقطر شستشو داده شده و برای اصلاح اولیه در دمای محیط خشک گردید. اصلاح اولیه به وسیله سدیم کلراید ۱ مولار با مدت زمان تماس ۲۴ ساعت صورت گرفت سپس نمونه ها با آب مقطر تا منفی شدن تست نترات نقره چندین بار شستشو داده شده و در دمای  $60^\circ C$  برای مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. در این صورت زئولیت طبیعی به فرم سدیمی برای افزایش مبادلات کاتیونی تبدیل می شود (۲۶).

### تهیه زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت

سطح خارجی زئولیت به وسیله سورفاکتانت هگزا دسیل تری

مورد بررسی قرار گرفته در شکل های ۱-۶ و جداول ۱-۳ آمده است.

نتایج حاصل از تعیین ویژگی های داخلی و فیزیکو-شیمیایی و کریستالی زئولیت طبیعی و SMZ

جدول ۱ ویژگی های داخلی مقادیر سطح ویژه، قطر متوسط منافذ و حجم منافذ زئولیت طبیعی و SMZ را نشان می دهد. سطح ویژه و حجم منافذ زئولیت طبیعی پس از اصلاح به ترتیب از ۱۳/۷ به ۱۳/۵۱ و از ۳/۱۲ به ۳/۰۳ کاهش یافته و قطر متوسط منافذ پس از اصلاح از ۲۶/۶ به ۲۷/۸ افزایش یافته است. همان طور که در جدول ۲ مشخص شده است در آزمایش XRF بیش ترین ترکیبات تشکیل دهنده زئولیت طبیعی و SMZ شامل  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می باشد.

استفاده از منحنی کالیبراسیون محلول استاندارد Cr(VI) محاسبه گردید.

pH نیز به وسیله pH متر Sense Ion (Hack, 378) تعیین گردید. به منظور اطمینان از نتایج، کلیه آزمایش ها سه بار تکرار گردید. برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

### یافته ها

نتایج حاصل از تعیین ویژگی های فیزیکو-شیمیایی و کریستالی زئولیت طبیعی و SMZ و متغیرهای مورد بررسی شامل مقدار جاذب (mg/L) (۰/۱-۱/۲۵)، pH (۲-۹)، زمان تماس (۱۲۰ min-) و تعیین ایزوترم جذب که در سیستم ناپیوسته

جدول ۱: ویژگی های داخلی زئولیت طبیعی و SMZ

زئولیت	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	حجم منافذ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	قطر متوسط منافذ (nm)
زئولیت طبیعی	۱۳/۷	۳/۱۲	۲۶/۶۶
SMZ	۱۳/۵۱	۳/۰۳	۲۷/۸

جدول ۲: آنالیز فیزیکو-شیمیایی زئولیت طبیعی و اصلاح شده (XRF)

ترکیبات (WT.%)	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	LOI
زئولیت طبیعی	۶۸/۶۱	۹/۸۵	۳/۶۱۸	۲/۷۲۷	۱/۰۲۶	۰/۵۰۷	۱/۳	۰/۰۲۳	۰/۱۲۹	۱۲/۸۳
زئولیت اصلاح شده	۶۴/۰۶	۹/۳۳	۲/۲۴	۲/۵۶۳	۰/۸۶۹	۰/۷۲۷	۰/۶۲۵	۰/۰۲۸	۰/۱۷	۱۶/۶۲

جدول ۳: پارامتر های ایزوترم های جذب Cr(VI) بر روی SMZ

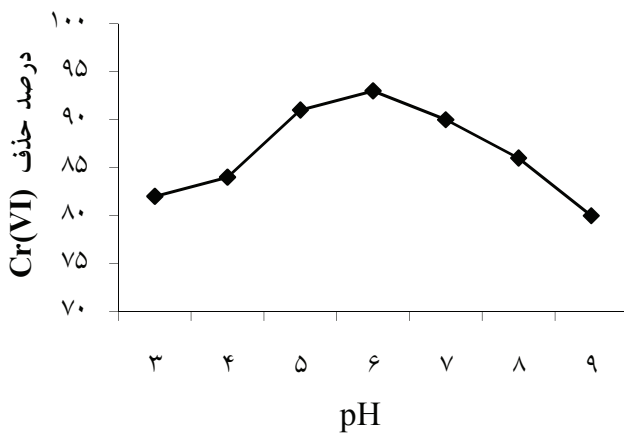
Cr(VI)	ایزوترم Langmuir			ایزوترم Freundlich		
	$Q_{\max}$	b	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
	۰/۴	۸	۰/۹۹	۱/۱	۱/۲۵	۰/۹۸

شکل ۲ مشخص شده با افزایش دز جاذب به دلیل افزایش یافته است. افزایش مقدار جاذب بیش از ۰/۳ gr تأثیری در حذف Cr(VI) ندارد، بنابراین دز مناسب برای حذف Cr(VI) در این آزمایش ۰/۳ gr است.

### نتایج حاصل از تغییرات pH بر روی کارایی حذف Cr(VI) به وسیله SMZ

جذب کرومات بر روی SMZ در pH های مختلف از ۲-۹ با غلظت اولیه ۱ mg/L کرومات در دمای آزمایشگاه بررسی گردید، pH محلول به وسیله محلول NaOH و HNO<sub>3</sub> تنظیم شد. مقدار SMZ ۰/۳ gr با محلول ۱ mg/L Cr(VI) در ارلن های ۱۰۰ mL به مدت ۲ ساعت با pH های مختلف از ۲-۹ روی شیکر تماس داده شد.

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود با افزایش pH از ۴ تا ۶ حداکثر درصد حذف (۹۴٪) را داریم ولی در افزایش pH از ۶ تا ۸ راندمان حذف از ۹۴٪ به ۸۵٪ کاهش می یابد.

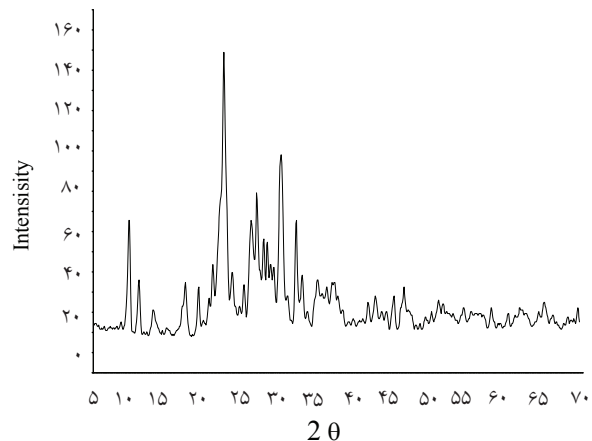


شکل ۳: تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف Cr(VI) در  $C_{Cr} = 1$  mg/L و دز  $0.3$  gr

### نتایج حاصل از تغییرات زمان تماس بر روی کارایی حذف Cr(VI) به وسیله SMZ

جذب کرومات بر روی SMZ در یک بازه زمانی بین ۱۲۰ - ۱۵ دقیقه با غلظت اولیه ۱ mg/L و pH=۶ در دمای آزمایشگاه بررسی گردید. همان طور که در شکل ۴ مشخص است زمان بهینه تماس تقریباً ۲ ساعت است.

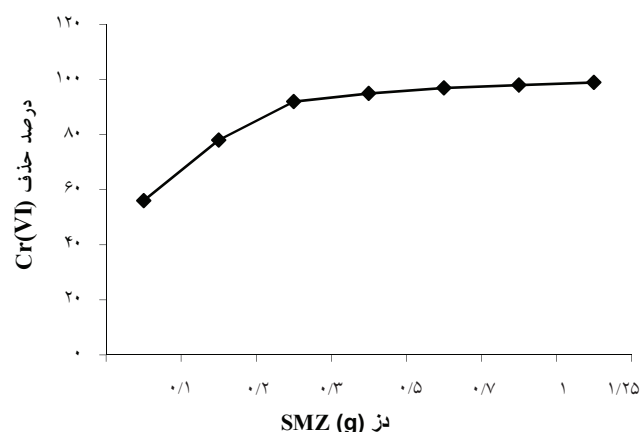
الگوی پراکنش حاصل از XRD (شکل ۱) نشان می دهد که زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت  $O_{22}H_4O(Si_{29}Al_3)KNa_4Ca_4$  عمده ترین فاز کریستالین تشکیل دهنده نمونه مورد بررسی است.



شکل ۱: XRD (ویژگی کریستالین زئولیت طبیعی)

### نتایج حاصل از مقادیر متغیر جاذب SMZ بر روی کارایی حذف Cr(VI)

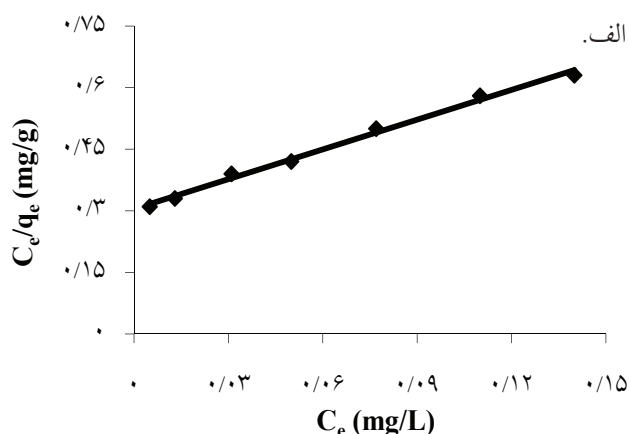
به منظور تعیین دز مطلوب، دزهای مختلفی از SMZ شامل ۰/۱ - ۱/۲۵ با غلظت ۱ mg/L به عنوان غلظت اولیه کرومات، در دمای آزمایشگاه و pH=۷ آزمایش گردید. همان طور که در



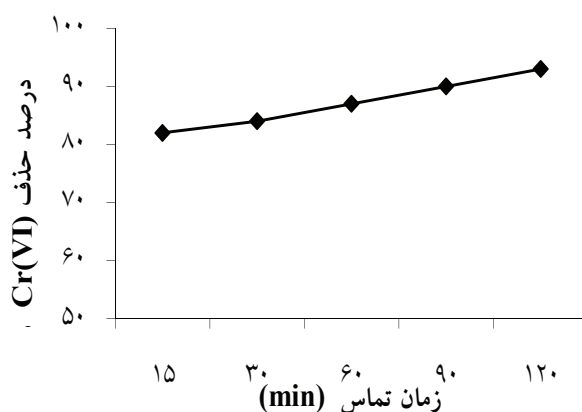
شکل ۲: تأثیر تغییرات دز جاذب SMZ بر کارایی حذف Cr(VI) در  $C_{Cr} = 1$  mg/L و pH=۷

### بحث و نتیجه گیری

دلیل کاهش سطح ویژه و حجم منافذ کلینوپتیلولایت پس از اصلاح زئولیت طبیعی به ترتیب از ۱۳/۷ به ۱۳/۵۱ و از ۳/۱۲ به ۳/۰۳ مسدود شدن کانال های اصلی زئولیت به وسیله سورفاکتانت کاتیونی می باشد. قطر متوسط منافذ زئولیت پس از اصلاح افزایش می یابد که به دلیل بلوکه شدن منافذ کوچک به صورت توده های بزرگ تر به وسیله سورفاکتانت است. همان طور که در شکل ۲ مشخص شده با افزایش دز جاذب بیش از ۰/۳ gr به دلیل افزایش محل های فعال جذب بیشتر، راندمان جذب افزایش یافته است (بیش از ۹۰٪ حذف)، افزایش مقدار جاذب بیش از ۰/۳ gr تاثیری در حذف Cr(VI) ندارد، بنابراین دز مناسب برای حذف Cr(VI) در این آزمایش ۰/۳ gr می باشد. افزایش جذب Cr(VI) با افزایش مقدار جاذب در نتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و موثر در جذب می باشد. هرچند افزایش دز جاذب باعث افزایش راندمان حذف آلاینده می گردد اما به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب و عدم استفاده کامل از ظرفیت آن میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش می یابد. نتایج این مطالعه و سایر مطالعات نشان می دهد که افزایش میزان جاذب منجر به افزایش نسبی کمتری در جذب Cr(VI) می گردد که منجر به کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب



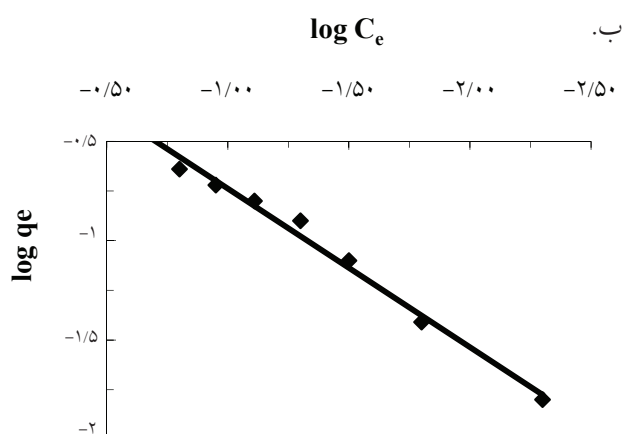
شکل ۵: ایزوترم های جذب Cr(VI) بر روی SMZ با غلظت های ۰/۱-۱/۵ mg/L در pH=۶، زمان ماند ۲۴ ساعت و دز ۰/۳ gr. الف. ایزوترم Langmuir و ب. ایزوترم Freundlich

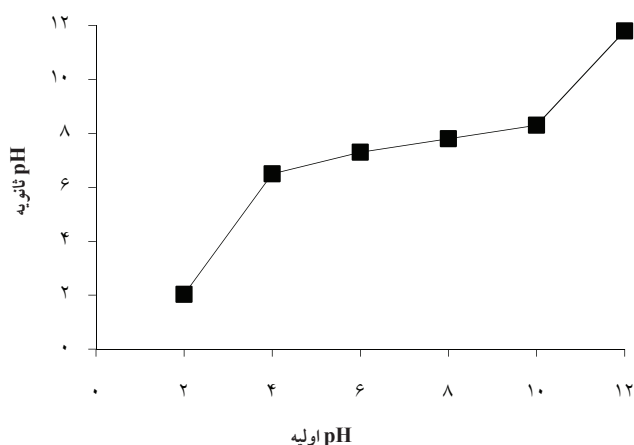


شکل ۴: تاثیر زمان ماند بر کارایی حذف Cr(VI) در  $C_{Cr} = 1$  mg/L و  $pH=6$  و  $gr=0.3$

### نتایج حاصل از تعیین ایزوترم جذب

در این مطالعه بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دز جاذب و pH جذب مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی زئولیت اصلاح شده تعیین گردید. ایزوترم جذب به وسیله اختلاط SMZ ۰/۳ gr و ۵۰ mL کرومات با غلظت ۰/۱-۱/۵ mg/L با سرعت ۱۲۰ rpm شیکر به مدت ۲۴ ساعت در pH=۶ و دمای آزمایشگاه تعیین گردید. بررسی ضرایب هم بستگی منحنی های این دو مدل جذب نشان می دهد که جذب Cr(VI) بر روی جاذب SMZ از ایزوترم جذب Langmuir تبعیت می کند (شکل ۵ و جدول ۳).



شکل ۶: تعیین  $pH_{ZPC}$  (SMZ)

همان طور که در شکل ۴ مشخص شده زمان تماس بهینه تقریباً ۱۲۰ دقیقه می باشد. بنابراین ۱۲۰ دقیقه زمان تماس مناسب برای این تحقیق بود. محققین دیگر مانند، Chiaci Li و Bowman و Haggerty زمان ماند ۲۴ ساعت را برای رسیدن واکنش در حالت تعادل گزارش کرده اند (۹، ۱۹ و ۲۶). در حالی که Majdan و همکارانش زمان ماند مناسب را ۱۲۰ دقیقه به دست آوردند (۲۲).

ایزوترم های جذب، روابط و معادلات ریاضی تهیه شده برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال می باشد. در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذب های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهم ترین مشخصه هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دز جاذب و  $pH$  جذب مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی زئولیت اصلاح شده تعیین گردید. داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب Langmuir و Freundlich مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تطابق داده ها با این مدل های جذب از حالت های خطی معادلات کلی این مدل ها که در معادله ۱ و ۲ نشان داده شده است، استفاده شد. بررسی ضرایب هم بستگی منحنی های این دو مدل جذب نشان می دهد که جذب  $Cr(VI)$  بر روی جاذب SMZ از ایزوترم جذب Langmuir

می گردد. این پدیده به عدم استفاده کامل از ظرفیت جاذب ارتباط دارد (۲۷).

$pH$  نقش مهمی در حذف کرومات از آب دارد، مانند تاثیر بر بار الکتریکی سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون و انواع گونه های ماده جذب شونده، طبق دیاگرام تفکیک  $Cr(VI)$  گونه های غالب  $Cr(VI)$  در محلول آبی به صورت  $CrO_4^{2-}$  (chromate) و  $HCrO_4^-$  (bichromate) می باشد (۷). در  $pH = 6$  جزو مولی گونه های  $Cr(VI)$  شامل ۷۴٪  $HCrO_4^-$  و ۲۶٪  $CrO_4^{2-}$  است. اثر  $pH$  در محلول به وسیله واکنش های الکترواستاتیک بین سطح SMZ و گونه های  $Cr(VI)$  در محلول آبی و انتخاب پذیری SMZ برای گونه های  $Cr(VI)$  در محلول آبی ایجاد می شود.

در  $pH$  بالای ۸ به دلیل این که سورفاکتانت از سطح SMZ و جذب می شود، درصد حذف کرومات کاهش می یابد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده شد با افزایش  $pH$  از ۴ تا ۶ حداکثر حذف (۹۴٪) را داریم ولی در افزایش  $pH$  از ۶ تا ۸ میزان حذف کاهش می یابد، دلیل این افزایش و کاهش را به وسیله تعیین  $pH_{ZPC}$  (zero point charge) می توان این گونه بیان کرد که  $pH_{ZPC}$  این زئولیت ۸ است (شکل ۶)، بدین معنی که سطح SMZ در  $pH > 8$  دارای بار الکتریکی منفی بوده و گونه های آنیونی  $Cr(VI)$  را به دلیل بار الکتریکی شان از سطح خود دفع می کند، در حالی که در SMZ در  $pH$  کم تر از  $ZPC$  ( $pH < 8$ ) دارای بار الکتریکی مثبت بوده و گونه های آنیونی  $Cr(VI)$  به سطح SMZ جذب می شوند، مطالعات انجام شده با Leyva-Ramos و همکارانش مطابقت دارد، در این مطالعه نیز بالاترین جذب کرومات در کاهش  $pH$  از ۸ به ۶ بوده است (۲۷). دلیل دیگر تمایل کمتر جذب  $Cr(VI)$  در  $pH$  بالاتر رقابت قوی بین  $OH^-$  با آنیون های کرومات برای مکان های جذب می باشد به ویژه که بیش تر آنیون های  $OH^-$  در  $pH$  بالاتر از ۶ وجود دارند.



$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

ثابت ایزوترم لانگمیر و  $C_0$  غلظت اولیه Cr(VI) (mg/L)  $b$  است. اگر مقدار  $R_L$  بین ۰ و ۱ باشد ( $0 < R_L < 1$ ) نشان دهنده مطلوب بودن جذب می باشد، محاسبه  $R_L$  نشان داد که مقدار آن بین ۰ و ۱ بوده و در نتیجه جذب Cr(VI) بر روی SMZ مطلوب است.

اصلاح ژئولیت طبیعی از نوع کلینوپتیلولایت معادن جنوب سمنان با سورفاکتانت کاتیونی به دلیل در دسترس بودن معادن ژئولیت در کشور ما، هزینه پایین تهیه SMZ و ظرفیت بالا برای جذب آنیون ها می تواند در کشور ما برای حذف آلاینده ها کارایی داشته باشد.

تبعیت می کند (شکل ۶). مقادیر ضرایب ثابت  $n$  و  $k$  ایزوترم جذب Langmuir و Freunlich در جدول ۳ آمده است.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

محققین دیگر نیز مانند Bowman, Haggerty و Li نیز ایزوترم لانگمیر را برای بررسی ویژگی های جذب ژئولیت گزارش داده اند (۲۰ - ۱۸).

به منظور تعیین مطلوب بودن فرآیند جذب Cr(VI) بر روی جاذب SMZ با استفاده از فاکتور جداسازی ثابت بدون بعد یا عامل تعادل ( $R_L$ ) استفاده می شود (۲۸).

## منابع

- Mohan D, Pitman Jr. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. *J Hazard Mater.* 2006;137:762-811.
- Vikrant S, Pant KK. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *J Hazard Mater.* 2008;97:15-20.
- Kotas A, Stasika Z. chromium occurrence in the environmental and methods of its speciation. *Environmental pollution.* 2000;107:263-83.
- Majdan M, Maryuk O, Pikus S, Olszewska E, Kwiatkowski R, Skrzypek H, Calder LM. Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite. *J Molecular Structure.* 2005;740:203-11.
- Warchoł J, Misaelides P, Petrus R, Zamboulis D. Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *J Hazard Mater.* 2006;137:1410-16.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Chromium. Scientific report. Atlanta; U.S. Department of Health and Human Services; 2000 Sep.
- Geselbarcht J. Microfiltration reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, advanced water reclamation. *Water Reuse Conference Proceedings;* 1996 Sep 13-15; California: AWWA; p.187.
- Misaelides P, Zamboulis D, Sarridis Pr, Warchol J, Godelitsas A. Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008;108:162-67.
- Haggerty GM, Bowman SR. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ Sci Technol.* 1994;28:452-58.
- Bowman SR. Application of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Material.* 2003;61:43-56.
- Kazemian H. *An Introduction to Zeolites: The Magic*



- Minerals. Tehran, Iran: Behesht Publication; 2004.
12. Cari W, Bowman RS, Li Z. Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces. *Environ Geo Sciences*. 2003;10:37-45.
  13. Li Z, Bowman SR, Regeneration of Surfactant-Modified Zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene. *Water Res*. 2001;35:322-26.
  14. Shahtaheri SJ, Kazemian H, Menhaje-Bena R. Removal of arsenic species from drinking water by Iranian natural and synthetic zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004;154:1892-99.
  15. Basaldella E, Vázquez PG, Iucolano F, Caputo D. Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH. *J Colloid and Interface Science*. 2007;313:574-78.
  16. Mier M, Callejas RL, Gehr R, Cisneros BE. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component in ionic exchange. *Water Res*. 2001;35:373-78.
  17. Oliveira CR, Rubio J. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering*. 2007;20:552-58.
  18. Gevorkyan RG, Sargsyan HH, Karamyan GG, Keheyany YM, Yeritsyan HN, Hovhannesyanyan AS, et al. Study of Adsorption Properties of Modified Zeolites. *Chem Erde*. 2002;62:237-42.
  19. Li Z. Influence of solution pH and ionic strength on chromate uptake by surfactant modified zeolite. *J Environ Eng*. 2004;130:1-4.
  20. Li Z, Willms AC, Kniola K. Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite. *Clays Clay Miner*. 2003;5:445-51.
  21. Bowman RS, Sullivan EJ, Li Z. Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite- rich tuff. In: Colella C, Mumpton FA, editors. *natural zeolite for the third millennium*. Naples, Italy: De Frede Editore; 2000; p. 287-97.
  22. Campos V, Morais LC, Buchler PM. Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite. *Environ Geol*. 2007;52:1521-25.
  23. Majdan M, Pikus S, Zofia R, Iwan M, Maryuk O, Kwiatkowski R, Skrzypek H. Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates. *J Molecular Structure*. 2006;791:53-60.
  24. Yusof AM, Malek NA. Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *J Hazard Mater*. 2008;134:1-4.
  25. Cordoves AI, Valdes MG, Fernandez JC, Torres G, Pina LG, Garcia-Calzon JA. Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;109:38-48.
  26. Ghiaci M, Kiaa R, Abbaspur A, Seyedeyn-Azad F. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification Technol*. 2004;40:285-95.
  27. Leyva-Ramos R, Jacobo-Azuara A, Diaz-Flores PE, Guerrero-Coronado RM, Mendoza-Barron J, Berber-Mendoza MS. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *J Hazard Mater*. 2008;134:1-5.
  28. Sundaram CS, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and Kinetic studies. *J Hazard Mater*. 2008;155:206-15.

## **Reduction of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Modified Zeolite Cationic Surfactant**

**\*Mortazavi B.<sup>1</sup>, Rasuli L.<sup>1</sup>, Kazemian H.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tarbiat Modares University

<sup>2</sup>Department of Chemical and Process Engineering, Faculty of Engineering, University Kebangsaan  
Malaysia (UKM), 43600 UKM, Bangi, Selangor, Malaysia

Received 16 December 2009; Accepted 24 February 2010

### **ABSTRACT**

**Backgrounds and Objectives:** Hexavalent Chromium is an important contaminant in surface and ground waters and removal from contaminated water and waste water has received interest in recent years.

Modified Zeolite with cationic surfactant can remove Cr(VI) from contaminant water. The aim of this research is investigation of Cr (VI) removal from aqueous solutions and its effective parameters by using Modified Zeolite with cationic surfactant.

**Materials and Methods:** In this research the efficiency of Cr(VI) removal and impact of the important parameters including adsorbent dose, pH and contact time in the batch system was studied.

**Results:** The results of this research showed that SMZ can remove more than 90 % Cr(VI) in the concentration 0.1-1.25 mg/l with optimum dose 0.3 gr and pH=6 120 minute in contact time.

**Conclusion:** Modified natural zeolite have significant potential in Cr(VI) removal from contaminated water. Maximum percent removal of Cr(VI) was in the pH=6 and 120 minute contact time. Adsorption data in the equilibrium was fitted with Langmuir isotherm. Separation factor was between 0 and 1 that indicates the favorable condition for Cr(VI) adsorption on the SMZ.

**Key words:** Hexavalent chromium, Modified natural zeolite, Aqueous solution

---

**\*Corresponding Author:** *Sbmortazav@yahoo.com*

**Tel:** +98 21 82883845 **Fax:** +98 21 82883845