



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## پاکسازی کروم (VI) از پساب شبیه سازی شده با استفاده از بنتونایت اصلاح شده با آهن (II)

آرزو بلیغیان<sup>۱</sup>، میترا عطاآبادی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه علوم آب و خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران  
۲- مرکز تحقیقات پسماند و پساب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: کروم (VI) سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا است و پاکسازی آب و پساب آلوده به این عنصر با استفاده از روش‌های کم‌هزینه و دوستدار محیط‌زیست، امری مهم و ضروری است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر ارزیابی کارایی رس بنتونایت اصلاح شده با آهن (II) برای حذف کروم (VI) از پساب شبیه سازی شده بوده است.	۹۹/۰۳/۱۷	تاریخ دریافت:
	۹۹/۰۵/۲۸	تاریخ ویرایش:
	۹۹/۰۶/۰۴	تاریخ پذیرش:
	۹۹/۰۶/۳۱	تاریخ انتشار:
<b>روش بررسی:</b> در این مطالعه، رس بنتونایت اصلاح شده با آهن (II) سنتز شد. ساختار و مورفولوژی بنتونایت با استفاده از تکنیک‌های XRD و SEM بررسی شد. آزمایش‌ها براساس طرح آماری مرکب مرکزی با سه پارامتر ورودی غلظت اولیه کروم (VI)، pH و دز جاذب در ۵ سطح مورد ارزیابی قرار گرفت و نهایتاً نتایج توسط مدل‌های ایزوترمی جذب بررسی شد.		<b>واژگان کلیدی:</b> بنتونایت، کروم (VI)، پساب، ایزوترم‌های جذب
<b>یافته‌ها:</b> یافته‌ها بیانگر حداکثر راندمان پاکسازی ۱۰۰ درصد توسط جاذب بنتونایت-آهن (II) در شرایط بهینه غلظت اولیه کروم (VI) ۲۰ mg/L، pH معادل ۲ و مقدار بنتونایت اصلاح شده ۵ g/L بود. برازش داده‌ها در مدل ایزوترمی جذب لانگمویر حاکی از پوشش تک لایه کروم (VI) در سطح جاذب بود.		
<b>نتیجه‌گیری:</b> مطالعه حاضر نشان داد که جاذب بنتونایت-آهن (II) کارایی قابل توجهی در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی دارد و روش آماری سطح پاسخ می‌تواند به‌عنوان یک روش موثر جهت بهینه سازی حذف کروم (VI) از پساب، مورد استفاده قرار گیرد.		

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

mitra\_ataabadi@yahoo.com

## مقدمه

فلزات سنگین به دلیل اهمیت‌های تکنیکی در صنعت کاربرد بسیار گسترده‌ای دارند و پساب ناشی از این صنایع، اثرات سمی پایداری برای محیط زیست و انسان به همراه دارند. تخلیه بی‌رویه فاضلاب‌های صنعتی به آب‌های سطحی و خاک اثرات زیانباری را به محیط زیست به ویژه اراضی کشاورزی که با این آب‌ها آبیاری می‌شوند وارد می‌سازد. از طرفی با توجه به کمبود آب در مناطق خشک و نیمه خشک، بهره برداری مجدد از آب‌های نامتعارف از جمله پساب فاضلاب‌های شهری و صنعتی جهت جبران بخشی از این کمبود رو به گسترش است (۱). آلودگی فاضلاب‌های شهری و صنعتی به فلزات سمی به یکی از مهمترین مشکلات زیست محیطی تبدیل شده است، زیرا بسیاری از این فلزات، از دیدگاه بیولوژیکی قابل تجزیه نبوده و در محیط پایدار می‌مانند. علاوه بر این، برخی از این فلزات حتی در غلظت‌های بسیار کم، شدیداً سمی و سرطان زا هستند. کروم یکی از این فلزات سنگین است که معمولاً در پساب صنایع آبکاری، شستشوی فلزات، رنگ‌سازی و دباغی وجود دارد (۲). کروم به دو شکل شش ظرفیتی (VI) و سه ظرفیتی (III) در سیستم‌های آبی حضور دارد که این دو گونه از نظر سمیت و تحرک با یکدیگر کاملاً متفاوتند. گونه سه ظرفیتی کروم، انحلال پذیری و تحرک کمی داشته و به راحتی در معرض جذب به وسیله موجودات زنده قرار نمی‌گیرد (۳)؛ حتی وجود غلظت مناسبی از این گونه کروم از نظر تغذیه‌ای برای انسان ضروری شناخته شده است و این گونه از کروم در فرایندهایی چون متابولیسم گلوکز، فعال‌سازی سیستم آنزیمی و افزایش پایداری اسیدهای نوکلئیک نقش حیاتی دارد. این در حالی است که انحلال پذیری، تحرک و پتانسیل اکسیدکنندگی بالای کروم (VI)، این گونه از کروم را به ترکیبی بسیار خطرناک و سمی برای سیستم‌های زنده تبدیل نموده است (۴). کروم (VI) سرطان زا، جهش زا و مرگ آور است و در گیاهان نیز باعث تغییرات مورفولوژیک

و کاهش رشد می‌شود. به طوری که سازمان حفاظت محیط زیست امریکا، کروم (VI) را در گروه آلاینده‌های سمی اولویت‌دار طبقه بندی نموده است (۵). از اینرو یافتن روش‌هایی مؤثر برای حذف این آلاینده از آب‌های آلوده که بازده بالایی نیز به همراه داشته باشند، امری مهم و ضروری است. روش‌های مختلفی برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی ارائه شده است که در همه آنها پالایش کروم (VI) براساس (۱) حذف کروم با استفاده از فرایند تبادل یونی یا جذب بر روی جاذب‌هایی مناسب و یا (۲) احیای کروم (VI) به کروم (III) بنا نهاده شده است (۶). از روش‌های حذف کروم، می‌توان به رسوب شیمیایی (۷)، لخته سازی (۸، ۹)، تعویض یونی (۱۰) و اسمز معکوس (۱۱) اشاره نمود. گرچه این روش‌ها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما هزینه‌های بالای اجرا و کنترل بقایا، حجم زیاد مواد مصرفی و لجن تولید شده در هنگام فرایند پاکسازی و همچنین عدم حذف کامل کروم به ویژه در غلظت‌های کم تا حدودی کاربرد برخی از این روش‌ها را محدود ساخته است (۱۲). در بین روش‌های به کار گرفته شده برای حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی، تکنیک جذب از سوی محققین بیشتر مورد استقبال قرار گرفته است. در میان مواد جاذب مختلف، کانی‌های رسی و از جمله بنتونایت به دلیل خواص منحصر به فرد مانند سطح ویژه زیاد، هزینه کم و در دسترس بودن، ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و توانایی جذب قوی به‌طور گسترده جهت حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۳). کانی‌های رسی می‌توانند فلزات سنگین را از طریق واکنش‌های تبادل یون و تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای از طریق گروه‌های فعال موجود در لبه ذرات خود جذب نمایند (۱۴). با این وجود، این جاذب‌های طبیعی و قابل دسترس، ظرفیت جذب کم و فرایند سینتیکی کندی دارند (۱۵). این کانی‌ها دارای بار ساختاری خالص منفی هستند، که به دلیل دافعه الکترواستاتیک، منجر به تمایل ناچیز یا نبود تمایل برای

قابل دسترس مطالعه نماید. روش سطح پاسخ یا RSM (Response Surface Methodology) روشی ساده، کم هزینه و مؤثر بوده و به دلیل کارایی از قبیل آنالیز واریانس، تعیین فرمول نهایی حذف و تعیین شرایط بهینه تئوریک امروزه به طور گسترده برای بهینه سازی سیستم‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۵). تاکنون مطالعات مختلفی در زمینه کاربرد انواع رس‌های طبیعی و از جمله بنتونایت به منظور حذف فلزات سنگین از پساب صورت گرفته است. در مطالعه‌ای کارایی نانوکامپوزیت بنتونایت-آلومینیوم آمورف در پاکسازی کروم (VI) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاکی از قدرت بالای جاذب سنتز شده ( $49/5 \text{ mg/g}$ ) در جذب کروم (VI) بود (۲۶). در مطالعه‌ای دیگر، بررسی کارایی مونت موریلونایت اصلاح شده با آهن (II) در حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی نشان داد که این جاذب قادر به حذف کامل کروم با غلظت اولیه  $1 \text{ mM}$  و در محدوده pH ۳ تا ۵ بوده است (۲۱). براساس نتایج مطالعات Moradi و همکاران (۱۷)، حداکثر گنجایش جذب کروم (VI) توسط بنتونایت اصلاح شده با اسید سولفوریک در شرایط غلظت اولیه  $20 \text{ mg/L}$ ، pH معادل ۳، مقدار جاذب  $2 \text{ g/L}$  و زمان تماس  $60 \text{ min}$  حاصل شده است. Rafiei و همکار (۲۷)، کامپوزیت بنتونایت- پلی اکریلیک اسید را جاذبی مناسب برای حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی عنوان نموده‌اند. استفاده از بنتونایت اصلاح شده با آهن (II) تلفیقی از دو استراتژی احیای کروم (VI) به کروم (III) و متعاقباً تعویض یا جذب کروم (III) در ساختار بنتونایت است و می‌تواند به عنوان راهکاری مفید در حذف کامل کروم از آب‌های آلوده موثر واقع شود. بنابراین هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی بنتونایت اصلاح شده با آهن (II) در حذف کروم (VI) از پساب آلوده به این فلز بوده است.

گونه‌های آنیونی مانند کرومات می‌شود و از اینرو، آنیون‌ها آزادانه به محیط‌های آبی منتقل می‌شوند (۱۶). بنابراین استفاده از بنتونایت برای خروج اکسی آنیون‌های فلزی چون کرومات، نیازمند اصلاح خصوصیات سطحی این کانی است.

برای اصلاح خصوصیات سطحی این رس‌ها می‌توان از روش‌های مختلفی چون اصلاح با اسید (۱۷)، پوشش با انواع سورفکتانت (۱۸)، نانوذرات (۱۹)، بیوفیلم باکتریایی (۲۰) و انواع ترکیبات احیا کننده کروم (VI) استفاده نمود. اخیراً استفاده از ترکیبات احیا کننده که توانایی تبدیل کروم (VI) به کروم (III) را دارند، توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. زیرا این ترکیبات قادرند در یک مرحله، گونه سمی کروم (VI) را به گونه بی خطر کروم (III) احیا نمایند و در مرحله بعد با کاهش اندازه یون کروم، امکان تعویض کروم (III) در ساختار رس را فراهم می‌آورند (۶). از انواع ترکیبات احیا کننده می‌توان به ترکیبات گوگردی، آهن عنصری، آهن (II) ( $21$ ) و مواد آلی به منظور پالایش زیستی (۲۲) اشاره نمود. یکی از مزایای اصلی روش استفاده از ترکیبات احیا کننده آهن، احیای کروم (VI) در محدوده وسیعی از pH (۵ تا ۱۱) و تشکیل اکسی هیدروکسید نامحلول Fe(III)-Cr(III) است که منجر به کاهش غلظت کروم (III) به حدود  $10^{-6}$  می‌شود (۲۳).

توانایی مواد جاذب و از جمله بنتونایت در حذف آلاینده‌ها به پارامترهای فیزیکوشیمیایی مانند pH، غلظت اولیه آلاینده، مقدار ماده جاذب، دما، زمان تماس جاذب و آلاینده و شدت تماس آنها بستگی دارد (۲۴) که بهینه سازی سطوح هر یک از این عوامل می‌تواند نقش بسزایی در دستیابی به حداکثر راندمان پاکسازی سیستم ایفا نماید. از اینرو کاربرد تکنیک طراحی آزمایش می‌تواند بسیار مفید واقع شود. در حقیقت روش طراحی آزمایش فرد را قادر می‌سازد که با انجام یکسری آزمایش، رفتار یک فرایند را با کمترین تعداد آزمایش و بیشترین اطلاعات

## مواد و روش‌ها

## - مواد

بنتونایت مورد استفاده در این پژوهش از مرکز تحقیقات بیابان زدایی و مبارزه با ریزگرد دانشگاه آزاد اصفهان با سایز  $10 \mu\text{m}$  تهیه گردید، که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است.

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی و از شرکت مرک آلمان بوده و در تمامی مراحل آزمایشات از آب دوبار تقطیر استفاده گردید. برای تهیه محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف کروم (VI) از نمک دی کرومات پتاسیم گردید.

## - آماده سازی بنتونایت اصلاح شده با آهن (II)

برای تهیه بنتونایت اصلاح شده با آهن (II) بدین صورت عمل گردید:  $10 \text{ g}$  از بنتونایت به  $1 \text{ L}$  محلول کلرید آهن (III)  $0.4 \text{ M}$  اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت  $24 \text{ h}$  تکان داده شد. سوسپانسیون حاصل به مدت  $24 \text{ h}$  به حال خود رها شد تا ته نشین گردد و سپس مایع رویی دور ریخته شد و مجدداً در معرض  $1 \text{ L}$  محلول کلرید آهن (III)  $0.4 \text{ M}$  قرار گرفت. در مجموع این مرحله سه بار تکرار شد. در مرحله بعد، سوسپانسیون حاصل، سانتریفیوژ و صاف شده و طی سه مرحله با آب دوبار تقطیر شسته شد. به منظور اطمینان از خروج کامل یون کلراید، از تست نیترات نقره استفاده گردید. بنتونیت حاوی آهن (III) در فریز درایر خشک شد. در مرحله بعد برای احیای آهن (III) به آهن (II)، از اسید آسکوربیک با نسبت  $1 \text{ g}$  بنتونیت به  $100 \text{ mL}$  محلول اسید آسکوربیک  $5 \text{ M}$  استفاده گردید و بنتونایت اصلاح شده پس از سانتریفیوژ و شستشو با آب مقطر اکسیژن زدایی شده به مدت  $24 \text{ h}$

در آن خلا خشک گردید (۲۸).

## - شناسایی جاذب تهیه شده

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از نمونه پودری بنتونایت با استفاده از دستگاه Philips PANalytical X' pert highScore diffractometer در محدوده زوایای تفرق  $2\theta$ ) ۴ تا ۴۰ درجه تهیه گردید ( $40 \text{ kV}$ ,  $40 \text{ mA}$ )،  $\text{CuK}\alpha$  radiation). ریخت شناسی بنتونایت و بنتونایت اصلاح شده با استفاده از روش تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30) از نمونه با پوشش طلا تعیین گردید.

## - مطالعات ناپیوسته جذب کروم (VI)

به منظور بررسی کارایی بنتونایت اصلاح شده در پاکسازی کروم (VI) از پساب شبیه سازی شده، آزمایشات به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH، غلظت اولیه کروم (VI) و مقدار جاذب در سه تکرار صورت گرفت (در این پژوهش پارامتر زمان تماس و شدت تماس ثابت و به ترتیب معادل  $240 \text{ min}$  و  $200 \text{ RPM}$  در نظر گرفته شد و کلیه آزمایشات در دمای محیط صورت گرفت) و در نهایت غلظت کروم باقیمانده در محلول به روش رنگ سنجی و با استفاده از معرف ۱ و ۵ دی فنیل کربازید در طول موج  $410 \text{ nm}$  اندازه گیری گردید (۲۹). برای دستیابی به شرایط بهینه‌ای که منتج به حداکثر پاسخ سیستم (حداکثر راندمان پاکسازی کروم (VI)) گردد، از طرح آماری RSM استفاده شد. بدین ترتیب که اثر ۳ عامل (pH، غلظت اولیه کروم (VI) و مقدار جاذب) توسط طرح مرکب مرکزی ((Central Composite Design (CCD))، با ۴ نقطه مرکزی، در ۱۸ آزمایش و براساس طرح پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار Design Expert 7.00 در سه تکرار

جدول ۱- نتایج XRF نمونه بنتونایت

عنصر (درصد وزنی)															
ZrO <sub>2</sub>	CuO	SrO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
۰/۰۰۸	۰/۰۱۵	۰/۰۵۰	۰/۰۶۵	۰/۰۸۴	۰/۰۸۸	۰/۲۴۳	۰/۲۷۶	۱/۰۶	۱/۶۳	۲/۴۳	۳/۱۲	۳/۱۲	۷/۵۶	۱۱/۵۰	۵۸/۹۴

**مطالعات ایزوترم جذب کروم (VI) -**

برای تعیین بهترین معادله توصیف کننده جذب کروم (VI)، میزان جذب در حضور غلظت‌های مختلف کروم (VI) شامل ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ mg/L در شرایط بهینه به‌دست آمده از روش RSM تعیین گردید و داده‌های به‌دست آمده در معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ برآزش داده شد (۳۰). فرم غیرخطی هم دماهای لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب به صورت معادلات ۳ و ۴ است.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^N \quad (4)$$

که در معادلات ارائه شده،  $q_e$  جرم کروم جذب شده توسط واحد جرم جاذب (mg/g)،  $q_m$  حداکثر جرم جذب شده در واحد جرم جاذب (mg/g) و  $K_L$  ثابت جذب لانگمویر (L/mg) مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و بیانگر انرژی جذب است و هر چه  $K_L$  بزرگتر باشد، این تمایل بیشتر است.  $K_F$  ثابت فروندلیچ و شاخصی از ظرفیت جذب است.  $N$  (بدون واحد) نیز ثابت فروندلیچ بوده و نشان دهنده شدت جذب است.

ماهیت دلخواه جذب و ویژگی‌های ویژه ایزوترمی لانگمویر را می‌توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام عامل جداسازی یا پارامتر تعادلی ( $R_L$ ) تشریح نمود (معادله ۵).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

مورد بررسی قرار گرفت. حدود تغییرات پارامترهای موثر بر راندمان پاکسازی کروم (VI) توسط بنتونایت-آهن (II) در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است که کلیه آزمایشات در ۲۵ mL محلول حاوی غلظت‌های مختلف کروم (VI) با اعمال شرایط مورد نظر انجام شده است. سپس نمونه‌ها پس از سانتریفیوژ با سرعت ۷۵۰۰ RPM و عبور از کاغذ صافی واتمن ۴۵ جهت اندازه‌گیری غلظت کروم (VI) باقیمانده در محلول آماده گردیدند.

برای حصول اطمینان از صحت شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط روش آماری RSM، راندمان پاکسازی کروم (VI) توسط بنتونایت-آهن (II) در شرایط بهینه مجدداً مورد بررسی قرار گرفت.

برای تعیین مقدار جذب و راندمان پاکسازی کروم (VI) به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ استفاده گردید:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$E(\%) = \left[ \frac{C_i - C_e}{C_i} \right] \times 100 \quad (2)$$

که در آن:

$C_i$  = غلظت اولیه کروم (VI) (mg/L)

$C_e$  = غلظت نهایی کروم (VI) پس از حصول تعادل (mg/L)

$m$  = مقدار جاذب (g)

$V$  = حجم محلول مصرفی (mL)

جدول ۲- حدود تغییرات پارامترهای مورد مطالعه

pH	مقدار جاذب g/L	غلظت اولیه کروم (VI) mg/L	فاکتور
			سطح
۲	۱	۲۰	-α
۳/۵	۲	۴۰	-1
۵	۳	۶۰	0
۶/۵	۴	۸۰	+1
۸	۵	۱۰۰	+α

سه عامل غلظت اولیه کروم (VI)، pH و مقدار جاذب مصرفی شامل ۶ تکرار در نقطه مرکزی با نرم افزار Design Expert 7.00 انجام شد.

به منظور برازش داده‌ها در مدل‌های جاذب از روش رگرسیون خطی (Linear regression) استفاده گردید.

### یافته‌ها

#### - مشخصه یابی جاذب

##### پراش اشعه ایکس

شکل ۱ طیف پراش اشعه ایکس مربوط به رس بنتونایت را نشان می‌دهد. ظهور پیک در  $2\theta$  حدود ۷، ۲۲ و ۲۷، به ترتیب حاکی از حضور مونت موریلونایت، کریستوبالایت و کوآرتز به مقدار زیاد در نمونه است.

##### - میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بنتونایت خام (الف) و بنتونایت اصلاح شده با آهن (ب) را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشخص است، اصلاح بنتونایت تا حدودی منجر به تغییر در مورفولوژی ذرات این کانی ایجاد شده است.

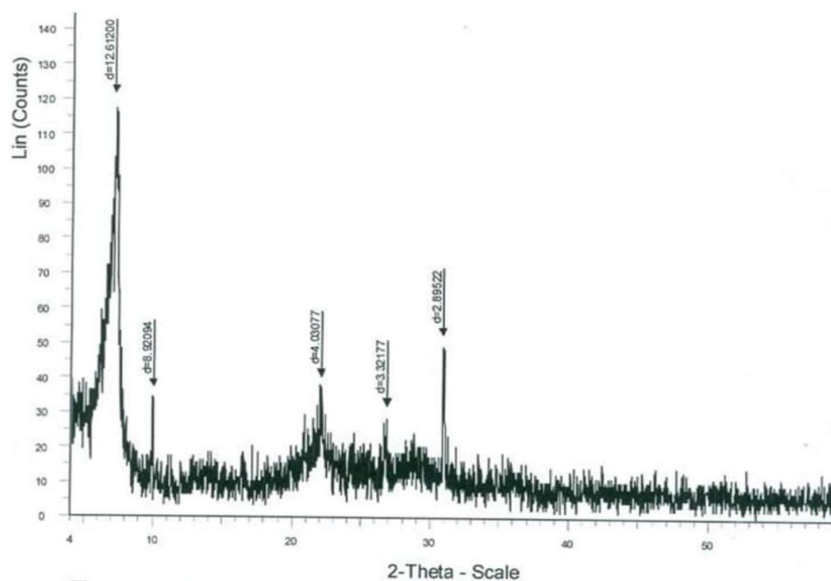
که در آن:  $K_L$  ثابت تعادل مدل لانگمویر و  $C_0$  غلظت اولیه کروم (VI) است. چنانچه مقدار این پارامتر در محدوده ۰ تا ۱ باشد، فرایند جذب مطلوب است (۲۷).

#### - بررسی اثر حضور آنیون‌های رقیب بر راندمان پاکسازی کروم (VI)

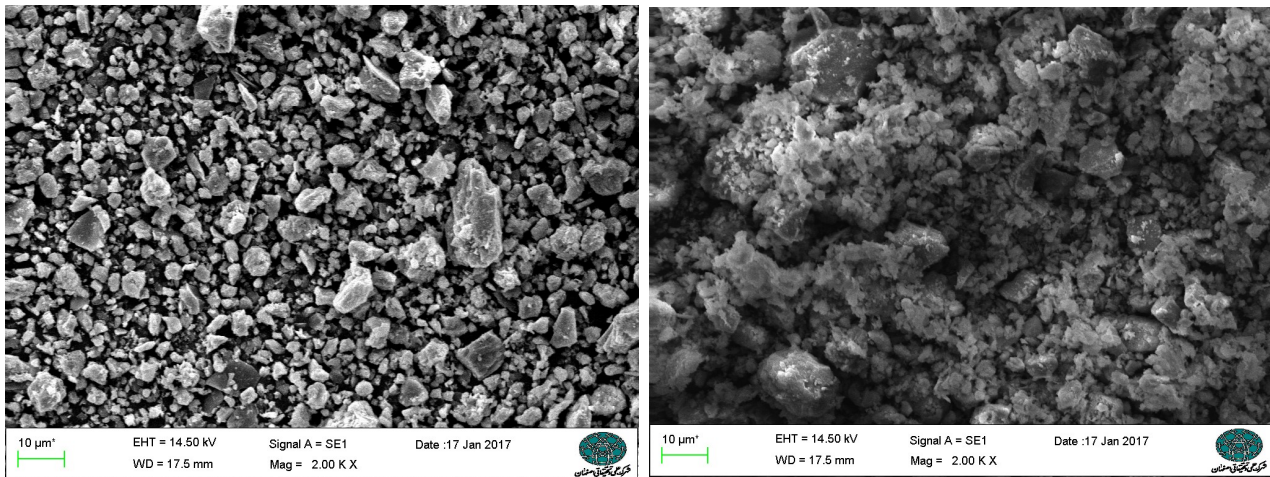
به منظور بررسی تاثیر حضور رقابتی سایر آنیون‌ها بر راندمان پاکسازی کروم (VI)، اثر آنیون‌های  $NO_3^-$ ،  $Cl^-$  و  $SO_4^{2-}$  در غلظت‌های نصف، برابر و ۲ برابر غلظت بهینه کروم (VI) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول‌هایی از کروم با غلظت  $20 \text{ mg/L}$  که در عین حال حاوی غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و  $40 \text{ mg/L}$  از هر یک از آنیون‌های مذکور باشند، تهیه شد و راندمان پاکسازی کروم (VI) در سطوح بهینه سایر پارامترها (pH و مقدار جاذب مصرفی) تعیین گردید (۲۹).

#### - پردازش داده‌ها

برای تجزیه و تحلیل آماری از روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology (RSM))، طرح مرکب مرکزی استفاده شد تا بیشترین اطلاعات با کمترین تعداد تیمار از طریق نقاط آزمایشی در محدوده مورد نظر استخراج شود. به این ترتیب ۱۸ تیمار حاصل از ترکیب



شکل ۱- طیف اشعه ایکس بنتونیت خام



(ب)

(الف)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) بنتونایت خام، ب) بنتونایت اصلاح شده با آهن (II)

جدول ۳- طرح آزمایشی ارائه شده توسط نرم افزار Design Expert 7.00 و میانگین راندمان پاکسازی به عنوان پاسخ

شماره آزمایش	غلظت اولیه کروم (VI) mg/L	pH	مقدار جاذب g/L	راندمان پاکسازی کروم (VI) (درصد)
۱	۴۰	۳/۵	۲	۸۱/۰۴
۲	۸۰	۳/۵	۲	۲۵/۶۵
۳	۴۰	۶/۵	۲	۳۳/۷۷
۴	۸۰	۶/۵	۲	۱۵/۶۳
۵	۴۰	۳/۵	۴	۸۷/۳
۶	۸۰	۳/۵	۴	۲۹/۸۸
۷	۴۰	۶/۵	۴	۴۹/۸۶
۸	۸۰	۶/۵	۴	۱۸/۷۳
۹	۲۰	۵	۳	۵۹/۹۱
۱۰	۱۰۰	۵	۳	۱۴/۶۸
۱۱	۶۰	۲	۳	۵۲/۶۸
۱۲	۶۰	۸	۳	۱۷/۳۹
۱۳	۶۰	۵	۱	۲۰/۵۱
۱۴	۶۰	۵	۵	۳۷/۳۵
۱۵	۶۰	۵	۳	۲۸/۰۳
۱۶	۶۰	۵	۳	۲۶/۶۸
۱۷	۶۰	۵	۳	۲۶/۷
۱۸	۶۰	۵	۳	۲۷/۳۹

## - بهینه‌سازی راندمان پاکسازی کروم (VI)

برای دستیابی به حداکثر راندمان پاکسازی کروم (VI) توسط بنتونایت - آهن (II)، اقدام به بهینه‌سازی سه متغیر معرفی شده (غلظت اولیه کروم (VI)، pH و مقدار جاذب مصرفی) توسط روش آماری RSM گردید. براین اساس ۱۸ آزمایش در سه تکرار اجرا گردید که حدود تغییرات و میانگین راندمان پاکسازی کروم به عنوان پاسخ در جدول ۳ و نتایج آنالیز آماری و تجزیه واریانس با استفاده از آزمون ANOVA در جدول ۴ ارائه شده است. براساس نتایج ارائه شده در جدول ۴، اثر پارامترهای اصلی pH، غلظت اولیه کروم (VI) و اثر متقابل غلظت اولیه × pH بر راندمان پاکسازی کروم (VI) معنی‌دار شده است. با توجه به پارامتر میانگین مربعات، در بین پارامترهای اصلی، غلظت اولیه کروم (VI) با بیشترین میانگین مربعات و متغیر مقدار جاذب با کمترین میانگین مربعات، به ترتیب بیشترین و کمترین تاثیر را بر راندمان پاکسازی کروم (VI) داشته‌اند.

به منظور ارزیابی صحت برازش و دقت مدل پیش‌بینی شده به روش RSM، کلیه آنالیزهای آماری در سطح احتمال ۹۵ درصد انجام گردید و معادلات چند جمله‌ای درجه اول و درجه دوم به منظور پیش‌بینی راندمان پاکسازی به عنوان تابع متغیرهای ورودی در معادله ۶ ارائه شده است.

$$\text{pH} = 24/407 - 194/122 \times \text{راندمان پاکسازی} + 2814/0 + \text{مقدار ماده جاذب} \times 3/71021 + \text{غلظت} \times 2/1839$$

(۶)

با توجه به ضرایب ارائه شده در معادله فوق، راندمان پاکسازی کروم (VI) با پارامترهای غلظت اولیه کروم (VI) و pH رابطه معکوس و با مقدار جاذب رابطه مستقیم داشته است.

## - بررسی اثر عوامل موثر بر راندمان پاکسازی کروم (VI)

## اثرات اصلی

همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، در بررسی اثر پارامترهای اصلی بر راندمان پاکسازی کروم (VI)، با کاهش غلظت اولیه کروم (VI) و pH و افزایش مقدار جاذب مصرفی راندمان پاکسازی افزایش یافته است.

## اثرات متقابل

## اثر pH محیط آبی × غلظت اولیه

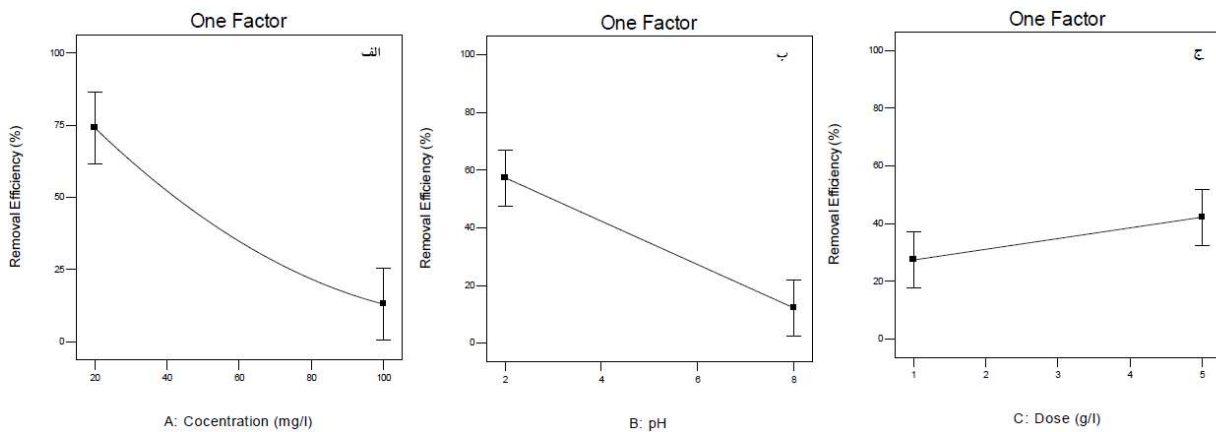
با توجه به نمودار ۲، برای دستیابی به حداکثر راندمان پاکسازی کروم (VI)، با کاهش pH در محیط، غلظت اولیه کروم (VI) نیز بایستی کاهش یابد. به طوری که با کاهش pH و غلظت بصورت همزمان، راندمان پاکسازی افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند و این بیانگر اثر سینرژیستی pH و غلظت اولیه است. همان‌گونه که در شکل نیز مشخص است بالاترین

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر متغیرهای مورد مطالعه بر راندمان پاکسازی کروم (VI)

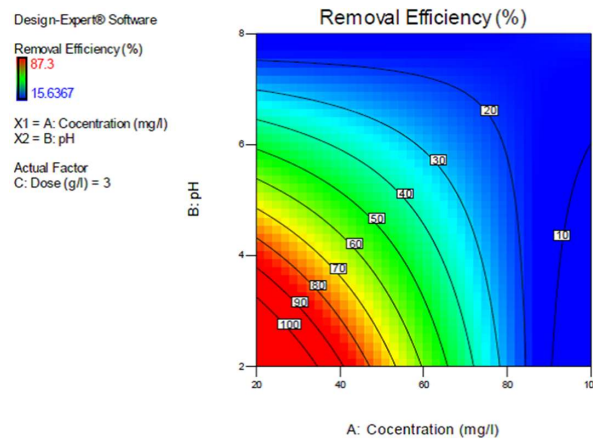
منبع تغییرات	واحد	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	p
مدل	-	۴	۱۶۷۱/۵۹	۲۱/۴۵۸۹	< ۰/۰۰۰۱***
pH محیط آبی	-	۱	۲۰۳۵/۲۹	۲۶/۱۲۷۸	< ۰/۰۰۰۱***
غلظت اولیه	mg/L	۱	۳۸۶۰/۴۵	۴۹/۵۵۸۲	< ۰/۰۰۰۱***
مقدار جاذب	g/L	۱	۲۲۰/۲۵۱	۲/۸۲۷۴۶	۰/۱۱۶۵
pH محیط آبی × غلظت اولیه	۱ × mg/L	۱	۵۷۰/۳۷۵	۷/۳۲۲۱۴	< ۰/۰۱۸۰**
عدم برازش	-	۱۰	۹۷/۸۰۰۳	۸/۴۶۴۶۳	۰/۰۵۲۶ <sup>ns</sup>
خطای خالص	-	۳	۱۱/۵۵۴	-	-

\*\*معنی‌داری در سطح  $p < 0/01$ ; \*\*\*معنی‌داری در سطح احتمال  $p < 0/001$ . ns: عدم معنی‌دار شدن. از ارائه اثر متقابل و نمای دوم پارامترهایی که معنی‌دار نبوده‌اند، خودداری شده است.





نمودار ۱- اثر متغیرهای مورد مطالعه بر راندمان حذف کروم (VI) برگرفته از آنالیز آماری توسط نرم افزار Design expert 7.00 (الف غلظت اولیه کروم (VI) (Dose= ۳ g/L, Conc = ۶۰ mg/L, pH= ۵), ب) (Dose= ۳ g/L, Conc = ۶۰ mg/L, pH= ۵), ج) مقدار جاذب مصرفی (pH= ۵, Conc = ۶۰ mg/L)



نمودار ۲- اثر pH محیط آبی × غلظت اولیه بر راندمان پاکسازی کروم (VI)

منجر به تحقق راندمان پاکسازی ۱۰۰ درصد گردید. - بررسی ایزوترم‌های جذب کروم (VI) نتایج برآزش داده‌های جذب کروم (VI) توسط بنتونایت- آهن (II) در مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۵ ارائه شده است. مقایسه ضرایب رگرسیون به دست آمده نشان داد که ایزوترم لانگمویر بهتر توانسته جذب کروم (VI) توسط جاذب مورد مطالعه را توصیف نماید. نتایج محاسبه پارامترهای مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۵ ارائه شده است. ایزوترم لانگمویر حداکثر گنجایش جذب سطحی کروم (VI) را معادل ۴/۲۳ mg/g پیش‌بینی نموده است.

راندمان پاکسازی کروم (VI) (حدود ۱۰۰ درصد) در pH حدود ۲ و غلظت اولیه حدود ۲۰ mg/L رخ داده است. براساس نتایج، ضریب تشخیص به دست آمده پس از اجرای آزمایشات (۰/۸۷) از ضریب تشخیص پیش‌بینی شده توسط نرم افزار (۰/۷۳) بیشتر بوده است.

#### - تعیین شرایط بهینه فرایند جذب

با توجه به نتایج به دست آمده، شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط طرح RSM برای دستیابی به حداکثر راندمان پاکسازی معادل ۱۰۰ درصد در شرایط غلظت اولیه کروم (VI) ۲۰ mg/L، pH معادل ۲ و مقدار جاذب مصرفی ۵ g/L بوده است که انجام آزمایش در این شرایط

جدول ۵- ایزوترم‌های جذب بنتونیت-آهن (II)

مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر		
R <sup>2</sup>	1/N	Log K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)
۰/۳۳	۰/۱۵	۰/۵۲	۰/۹۵	۰/۲۶	۴/۲۳

(2θ) برابر ۷/۱۴ دیده شد که معادل فاصله قاعده‌ای (d<sub>001</sub>) ۱۲/۲ Å است. علاوه بر مونت موریلونایت به عنوان کانی رسی که بخش عمده و اصلی بنتونایت طبیعی را تشکیل می‌دهد، مقداری ناخالصی‌های غیر رسی چون کوآرتز و کریستوبالایت نیز وجود دارند.

تصویر آنالیز SEM بنتونایت طبیعی و بنتونایت اصلاح شده (شکل ۲) نشان داد که بنتونایت دارای مورفولوژی لایه‌ای بوده و اصلاح این کانی با آهن (II)، ضمن حفظ ساختار لایه‌ای این کانی، تا حدودی از کلوخه‌ای شدن ذرات نیز ممانعت به عمل آورده است و این پدیده در افزایش راندمان جذب جاذب‌هایی که اندازه‌های نانومتری و میکرومتری دارند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

#### - عوامل موثر بر راندمان پاکسازی کروم (VI) غلظت اولیه کروم (VI)

براساس نتایج حاصل از این تحقیق، با افزایش غلظت اولیه کروم (VI) در محیط واکنش، هر چند مقدار جذب افزایش یافته، اما از راندمان پاکسازی کروم (VI) توسط بنتونایت-آهن (II) کاسته شده است. در توضیح علت این کاهش می‌توان گفت که در غلظت‌های کمتر، نسبت تعداد مول اولیه کروم به مساحت سطح قابل دسترس کمتر بوده، بنابراین فرایند جذب مستقل از غلظت اولیه کروم (VI) پیش می‌رود. به عبارت دیگر در غلظت‌های بالاتر کروم (VI)، تعداد جایگاه‌های جذب برای کروم موجود در محیط کافی نبوده، لذا راندمان پاکسازی وابسته به غلظت اولیه کروم (VI) در محیط است (۳۱). Horsfall و همکاران (۳۲) ضمن تایید این فرضیه، ابراز نموده‌اند که در غلظت‌های بالاتر، کاهش فاصله بین گونه‌های جذب

پارامتر تعادلی ایزوترم جذب لانگمویر (R<sub>L</sub>) در محدود ۰/۰۴ تا ۰/۲۸ به دست آمد که حاکی از جذب مطلوب کروم (VI) بر روی بنتونایت است. لازم به یادآوری است که مقادیر R<sub>L</sub>=۰ برگشت‌ناپذیری، R<sub>L</sub>=۱ خطی بودن، ۱ < R<sub>L</sub> < ۰ نامطلوب بودن و ۰ < R<sub>L</sub> < ۱ مطلوب بودن مدل ایزوترم لانگمویر برای داده‌های جذب را نشان می‌دهد.

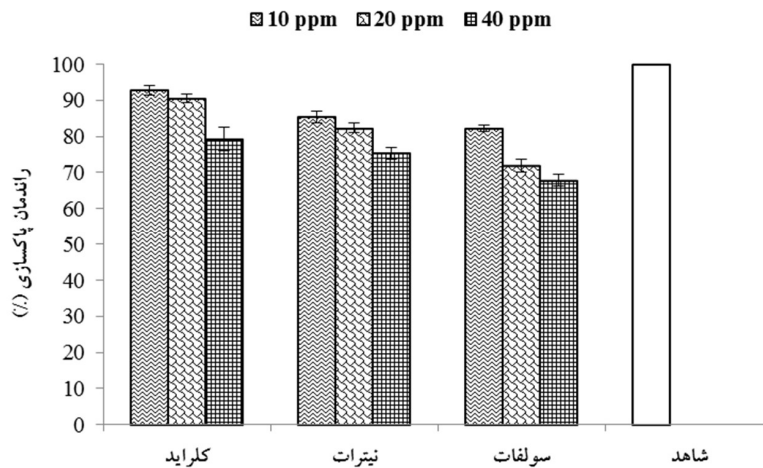
#### - اثر حضور آنیون‌های رقیب بر راندمان پاکسازی کروم (VI)

در این تحقیق، اثر سه آنیون رقیب کلراید، نیترات و سولفات مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج به دست آمده که در نمودار ۳ ارائه شده است، حضور آنیون‌های مذکور در هر سه سطح غلظت مورد مطالعه، منجر به کاهش معنی‌دار راندمان پاکسازی کروم (VI) شده است و کاهش راندمان پاکسازی به واسطه حضور آنیون‌های همراه، با افزایش سطح غلظت هر یک از این آنیون‌ها بیشتر بوده است. از بین سه نوع آنیون همراه مورد بررسی، کلراید و سولفات به ترتیب کمترین و بیشترین تاثیر را بر کاهش راندمان پاکسازی کروم (VI) از محیط آبی داشته‌اند. بطوری‌که، سولفات در غلظتی معادل دو برابر غلظت کروم (VI) در محیط، راندمان پاکسازی را به میزان ۳۰ درصد کاهش داده است.

#### بحث

##### - مشخصه‌های جاذب

در الگوی XRD بنتونایت (شکل ۱)، پیک قوی رده اول (۰۰۱) مربوط به کانی مونت موریلونایت در زاویه تفرق



نمودار ۳- اثر حضور آنیون‌های کلراید، نیترات و سولفات در سطوح غلظتی ۱۰، ۲۰ و ۴۰ mg/L بر راندمان پاکسازی کروم (VI) توسط بنتونایت-آهن (II) در غلظت ۲۰ mg/L کروم (VI)، تیمار شاهد تنها حاوی ۲۰ mg/L کروم (VI)

ظرفیتی شامل  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ،  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ،  $\text{HCr}_2\text{O}_4^-$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  گونه‌های غالب کروم (VI) در pH های اسیدی به شمار می‌آیند. به ویژه گونه  $\text{HCrO}_4^-$  که در pH های حدود ۲ تا ۳، فراوان‌ترین گونه کروم شش ظرفیتی است و به واسطه انرژی جذب کم، امکان جذب این گونه از کروم به راحتی در سطح جاذب فراهم می‌گردد (۳۳، ۳۴). یکی دیگر از دلایل احتمالی کاهش جذب کروم (VI) به واسطه افزایش pH، افزایش غلظت یون هیدروکسید در محیط واکنش و رقابت یون‌های هیدروکسید و گونه‌های آنیونی کروم برای جایگاه‌های جذب موجود در سطح جاذب است (۳۵).

Tichapondwa و همکار (۳۶) در تحقیق خود پیرامون جذب کروم (VI) از آب آلوده به وسیله آتاپولگایت (نوعی کانی رسی) اصلاح شده با اسید، علت افزایش جذب کروم (VI) در pH های اسیدی را توسعه بارهای مثبت در سطح جاذب و ایجاد نیروی جاذبه الکتروستاتیک با آنیون کرومات عنوان نموده‌اند.

#### مقدار جاذب مصرفی

عموماً با افزایش مقدار جاذب، سطح مورد استفاده برای عمل جذب افزایش یافته و متعاقباً مقدار بیشتری از ماده جذب شونده از فاز محلول به فاز مشترک انتقال می‌یابد

شونده در سطح جاذب، توزیع بار در سطح جاذب را تحت تاثیر قرار داده و توانایی گونه‌ها برای مهاجرت به سطح جاذب را تغییر می‌دهد و این پدیده می‌تواند از دلایل احتمالی کاهش جذب کروم باشد.

Moradi و همکاران (۱۷) در بررسی کاربرد بنتونایت اصلاح شده با اسید سولفوریک برای پاکسازی کروم (VI) از محیط‌های آبی به نتایج مشابهی دست یافته‌اند و گزارش نموده‌اند که با افزایش غلظت اولیه کروم از ۲۰ به ۱۰۰ mg/L، راندمان پاکسازی از ۸۴ درصد به ۱۴ درصد کاهش می‌یابد.

Lofü و همکاران (۶) در بررسی کارایی زئولایت اصلاح شده با آهن (II) در یک آزمایش ستونی تحت شرایط جریان پیوسته گزارش نموده‌اند که با افزایش غلظت اولیه کروم (VI)، راندمان پاکسازی کاهش می‌یابد.

#### pH محیط آبی

pH از پارامترهای بسیار مهم و تاثیرگذار بر فرایند جذب ماده جذب شونده در سطح جاذب است. کاهش راندمان پاکسازی کروم (VI) به واسطه افزایش pH محلول حاوی کروم در این پژوهش با نتایج سایر محققین در مطالعات مشابه همسو بوده است. گونه‌های مختلف کروم شش

مدل را فراهم نمود. بر این اساس حداکثر گنجایش جذب برای بنتونایت-آهن(II) معادل  $4/23 \text{ mg/g}$  بوده است که مشابه نتایج به دست آمده در تحقیق Moradi و همکاران (۱۷) که حداکثر گنجایش جذب را  $4/21 \text{ mg/g}$  گزارش نموده‌اند، است. اما در مقایسه با روش‌های آلی اصلاح بنتونایت کمتر است. محاسبه پارامتر تعادلی یا جداسازی ( $R_L$ ) و قرار گرفتن آن در محدود ۰ تا ۱ نیز حاکی از جذب مطلوب کروم (VI) توسط جاذب اصلاح شده در مطالعه حاضر بوده است.

گنجایش جذب جاذب مورد استفاده در این تحقیق با کارایی جاذب‌های رسی مختلف در حذف کروم از محیط‌های آبی مقایسه و نتایج آن در جدول ۶ ارائه شده است.

#### - اثر حضور آنیون‌های رقیب

کاهش معنی‌دار راندمان پاکسازی کروم (VI) توسط بنتونایت-آهن (II) در حضور آنیون‌های کلراید، نیترات و سولفات، حاکی از رقابت این آنیون‌ها با کرومات برای جایگاه‌های جذب است. کاهش بیشتر راندمان پاکسازی در حضور آنیون سولفات، احتمالاً می‌تواند به علت تشکیل کمپلکس قوی‌تر این لیگاند با گروه‌های عامل سطح جاذب مورد مطالعه در مقایسه با دو لیگاند دیگر باشد. Amin و همکاران در بررسی اثر رقابتی آنیون‌های کلراید، نیترات

(۳۷). در این پژوهش نیز با افزایش مقدار جاذب مصرفی، راندمان پاکسازی کروم (VI) توسط بنتونایت-آهن (II) افزایش یافت و این نتیجه حاکی از افزایش جایگاه‌های فعال قابل دسترس برای جذب کروم (VI) به واسطه افزایش مقدار جاذب مصرفی بوده است. Biswas و همکاران (۳۸) در بررسی حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از کائولینیت-کیتوسان، Vinuth و همکاران (۲۱) در پژوهش پاکسازی کروم (VI) از محلول‌های آبی به وسیله مونت موریلونایت-آهن (II) و Rahmani و همکاران (۳۹) در مطالعه‌ای پیرامون حذف کروم (VI) از محلول آبی با استفاده از نانوذرات آهن صفر به نتایج مشابهی دست یافته‌اند.

#### ایزوترم‌های جذب کروم (VI)

آنالیز اطلاعات به دست آمده از هم‌دمای جذب به منظور توسعه معادله‌ای که توسط آن بتوان طراحی لازم را انجام داد، اهمیت فراوان دارد. علاوه بر این از هم‌دمای جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب شونده با جاذب و همچنین بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده نمود (۴۰). برآزش بهتر داده‌های جذب کروم (VI) توسط بنتونایت-آهن (II) در مدل هم‌دمای لانگمویر، امکان پیش‌بینی حداکثر گنجایش جذب سطحی توسط این

جدول ۶- مقایسه حداکثر گنجایش جذب جاذب‌های رسی در حذف کروم از محیط آبی

نوع جاذب	آلاینده	حداکثر گنجایش جذب (mg/g)	رفرنس
بنتونایت اصلاح شده با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید	کروم (VI)	۱۰	(۴۱)
بنتونایت اصلاح شده با اسید سولفوریک	کروم (VI)	۴/۲۲	(۱۷)
بنتونایت		۵/۹	(۴۲)
پالیگورسکایت اصلاح شده با اسید کلریدریک	کروم (VI)	۷۵	(۳۶)
زنولایت اصلاح شده با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برماید	کروم (VI)	۰/۴	(۴۳)
کائولین		۱۵/۸۲	(۴۴)
نانورس بنتونایت	کروم	۷/۱۹	(۴۵)
کامپوزیت پلی اکریلیک اسید-بنتونایت	کروم	۲۹/۵	(۲۷)
نانوذرات مگنتایت	کروم (VI)	۹/۵	(۳۴)
مونت موریلونایت اصلاح شده با ستیل پیریدینیوم برماید	کروم	۱۸/۵	(۴۶)
مونت موریلونایت	کروم (VI)	۹/۵	(۴۷)
بنتونایت اصلاح شده با آهن (II)	کروم (VI)		مطالعه حاضر

کلراید، نیترات و سولفات بر راندمان پاکسازی کروم (VI) بررسی شد و نتایج نشان داد که حضور یون‌های مذکور به ویژه در غلظت‌هایی معادل دو برابر غلظت کروم (VI) در محیط منجر به کاهش معنی‌دار راندمان پاکسازی کروم (VI) شده است. مطالعه حاضر همچنین نشان داد که استفاده از جاذب بنتونایت-آهن (II) برای خروج آلاینده آنیونی کرومات، به سبب تلفیق فرایندهای احیا/جذب/رسوب و قیمت ارزان بنتونایت می‌تواند از کارایی مناسبی در پاکسازی آب و پساب آلوده به این عنصر برخوردار باشد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان "پاکسازی کروم (VI) از پساب شبیه سازی شده با استفاده از بنتونایت اصلاح شده با آهن دو ظرفیتی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۶ است که با حمایت دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان) اجرا شده است.

و سولفات در جذب کرومات توسط نانوذرات مگنتایت، به کاهش راندمان پاکسازی در حضور آنیون سولفات اشاره نموده و تصریح کرده‌اند که کلراید و نیترات، لیگاندهای ضعیفی هستند که با گروه‌های عامل سطح جاذب کمپلکس‌های خارج شعاع تشکیل داده و به دلیل پیوند ضعیف قادر به رقابت با کرومات نیستند (۴۸). Ataabadi و همکاران در مطالعه‌ای پیرامون حذف کروم (VI) از پساب شبیه سازی شده به وسیله نانوذرات مگنتایت سنتز شده، به نتایج مشابهی دست یافته‌اند (۳۴).

### نتیجه گیری

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که حداکثر پاکسازی کروم (VI) در شرایط بهینه غلظت اولیه کروم (VI) ۲۰ mg/L، pH معادل ۲ و مقدار بنتونایت-آهن (II) ۵ g/L رخ داده است. مطالعات مربوط به ایزوترم جذب کروم (VI) نشان داد که جذب از مدل لانگمویر تبعیت نموده و به صورت تک لایه در سطح جاذب صورت گرفته است و محاسبه پارامتر تعادلی، حاکی از جذب مطلوب کروم (VI) بر روی جاذب مورد مطالعه است. از آنجا که پساب صنایع مختلف عموماً حاوی آلاینده‌های متنوعی است و این پدیده می‌تواند بر راندمان پاکسازی آلاینده هدف موثر باشد، در این پژوهش اثر حضور آنیون‌های

### References

1. Chen J-H, Lion LW, Ghiorse WC, Shuler ML. Mobilization of adsorbed cadmium and lead in aquifer material by bacterial extracellular polymers. *Water Research*. 1995;29(2):421-30.
2. Khodabakhshi A, Amin M, Sedehi M. Removal of Cr (VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles. *Shahrekord University of Medical Sciences Journal*. 2011;13(4):94-101 (in Persian).
3. Papassiopi N, Kontoyianni A, Vaxevanidou K, Xenidis A. Assessment of chromium bio-stabilization in contaminated soils using standard leaching and sequential extraction techniques. *Science of The Total Environment*. 2009;407(2):925-36.
4. Pakade VE, Tavengwa NT, Madikizela LM. Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods. *RSC Advances*. 2019;9(45):26142-64.
5. Kan C-C, Ibe AH, Rivera KKP, Arazo RO, de Luna MDG. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environment Research*. 2017;27(4):163-71.
6. Lofù A, Mastrorilli P, Dell'Anna MM, Mali M, Sisto R, Vignola R. Iron (II) modified natural zeolites for hexavalent chromium removal from contami-

- nated water. Archives of Environmental Protection. 2016;42(1):35-40.
7. Bissen M, Frimmel FH. Arsenic—a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. 2003;31(2):97-107.
  8. Yuan T, Luo Q-F, Hu J-Y, Ong S-L, Ng W-J. A study on arsenic removal from household drinking water. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2003;38(9):1731-44.
  9. Kumar PR, Chaudhari S, Khilar KC, Mahajan SP. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. Chemosphere. 2004;55(9):1245-52.
  10. Kim J, Benjamin MM. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. Water Research. 2004;38(8):2053-62.
  11. Ning RY. Arsenic removal by reverse osmosis. Desalination. 2002;143(3):237-41.
  12. Shi L-n, Zhang X, Chen Z-l. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. Water Research. 2011;45(2):886-92.
  13. Zhang H, Tong Z, Wei T, Tang Y. Sorption characteristics of Pb (II) on alkaline Ca-bentonite. Applied Clay Science. 2012;65:21-23.
  14. Chen H, Zhao J. Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite. Adsorption. 2009;15(4):381-89.
  15. Mansri A, Benabadi K, Desbrières J, François J. Chromium removal using modified poly (4-vinylpyridinium) bentonite salts. Desalination. 2009;245(1-3):95-107.
  16. Marjanović V, Lazarević S, Janković-Čašvan I, Potkonjak B, Janačković Đ, Petrović R. Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites. Chemical Engineering Journal. 2011;166(1):198-206.
  17. Moradi M, Dehpahlavan A, Rezaei Kalantary R, Ameri A, Farzadkia M, Izanloo H. Application of modified bentonite using sulfuric acid for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. Environmental Health Engineering and Management Journal. 2015;2(3):99-106.
  18. Rafiei H, Shirvani M, Behzad T. Performance of cationic surfactant modified sepiolite and bentonite in lead sorption from aqueous solutions. Journal of Water and Soil. 2014;28(4):818-35 (in Persian).
  19. Diao Z-H, Xu X-R, Jiang D, Kong L-J, Sun Y-X, Hu Y-X, et al. Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system for the simultaneous removal of Cr (VI) and phenol from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal. 2016;302:213-22.
  20. Salehnezhad RS, Ataabadi M. Optimization the Removal of Nickel from Simulated Wastewater by A Pseudomonas aeruginosa Biofilm Supported on Clinoptilolite. Journal of Environmental Health Engineering. 2018;6(1):27-41 (in Persian).
  21. Vinuth M, Naik HB, Manjanna J, Vinoda B. Environmental remediation of hexavalent chromium in aqueous medium using Fe (II)-montmorillonite as reductant. Procedia Earth and Planetary Science. 2015;11:275-83.
  22. Ataabadi M, Tahmoorespoor A, Hoodaji M, Kalbasi M, Abdous M. The role of exopolysaccharides from a chromate reducing Pseudomonas aeruginosa in resistance to hexavalent chromium and antibiotics. Journal of Shahrekord University of Medical Sciences. 2014;16(4):28-38 (in Persian).
  23. Zhang M, Yi K, Zhang X, Han P, Liu W, Tong M. Modification of zero valent iron nanoparticles by sodium alginate and bentonite: Enhanced transport, effective hexavalent chromium removal and reduced bacterial toxicity. Journal of Hazardous Materials. 2020;388:121822.
  24. Singha B, Naiya TK, kumar Bhattacharya A, Das SK. Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents—FTIR studies. Journal of Environmental Protection. 2011;2(06):729-35.
  25. Afshin S, Haghghi M, Rashtbari Y, Mokhtari S. Optimization of acid blue 113 adsorption from aqueous solutions by natural bentonite using response surface model: Isotherm and kinetic study. Journal of Health. 2019;10(3):287-301 (in Persian).
  26. Khandelwal N, Singh N, Tiwari E, Darbha GK. Novel synthesis of a clay supported amorphous aluminum nanocomposite and its application in removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. RSC Advances. 2019;9(20):11160-69.
  27. Rafiei HR, Shirvani M. Utilization of poly(acrylic acid)- bentonite composite for the sorption of chromium from aqueous solutions. Nashrieh Shimi va Mohandes Shimi Iran. 2017;36(2):127-39 (in Persian).

28. Manjanna J. Preparation of Fe (II)-montmorillonite by reduction of Fe (III)-montmorillonite with ascorbic acid. *Applied Clay Science*. 2008;42(1-2):32-38.
29. Singh R, Misra V, Singh RP. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011;13(9):4063-73.
30. Zhang X, Gao J, Zhao S, Lei Y, Yuan Y, He C, et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on modified zeolites coated with Mg-layered double hydroxides. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26(32):32928-41.
31. Padmesh T, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;125(1-3):121-29.
32. Horsfall Jr M, Ogban F, Akporhonor EE. Sorption of chromium (VI) from aqueous solution by cassava (*Manihot sculenta* Cranz.) waste biomass. *Chemistry & Biodiversity*. 2006;3(2):161-74.
33. Pérez-Candela M, Martín-Martínez J, Torregrosa-Maciá R. Chromium (VI) removal with activated carbons. *Water Research*. 1995;29(9):2174-80.
34. Ataabadi M, Hoodaji M, Tahmourespour A, Kalbasi M, Abdouss M. Optimization of factors affecting hexavalent chromium removal from simulated electroplating wastewater by synthesized magnetite nanoparticles. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2015;187(1):4165.
35. Hu J, Lo I, Chen G. Removal of Cr (VI) by magnetite. *Water Science and Technology*. 2004;50(12):139-46.
36. Tichapondwa S, Van Biljon J. Adsorption of Cr (VI) Pollutants in water using natural and modified attapulgite clay. *Chemical Engineering Transactions*. 2019;74:355-60.
37. Jiwalak N, Rattanaphani S, Bremner JB, Rattanaphani V. Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of indigo carmine onto silk. *Fibers and Polymers*. 2010;11(4):572-79.
38. Biswas S, Islam MM, Hasan M, Rimu S, Khan M, Haque P, et al. Evaluation of Cr (VI) ion removal from aqueous solution by bio-inspired chitosan-clay composite: Kinetics and isotherms. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*. 2018;15(4):63-80.
39. Rahmani A, Norozi R, Samadi M, Afkhami A. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by produced iron nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;1(2):67-74 (in Persian).
40. Malakootian M, Yousefi N, Jafarzadeh HN. Kinetics modeling and isotherms for adsorption of phosphate from aqueous solution by modified clinoptilolite. *Water and Wastewater Journal*. 2011;22(4): 21-29 (in Persian).
41. Castro-Castro JD, Macías-Quiroga IF, Giraldo-Gomez GI, Sanabria-González NR. Adsorption of Cr (VI) in aqueous solution using a surfactant-modified bentonite. *The Scientific World Journal*. 2020; Article ID:3628163. doi: 10.1155/2020/3628163.
42. Tewari N, Guha B, Vasudevan P. Adsorption study of hexavalent chromium by bentonite clay. *Asian Journal of Chemistry*. 2005;17(4):2184-90.
43. Mortazavi B, Rasuli L, Kazemian H. Reduction of hexavalent chromium from aqueous solution using modified zeolite cationic surfactant. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(1):37-46 (in Persian).
44. Deng L, Shi Z, Luo L, Chen S-Y, Yang L-F, Yang X-Z, et al. Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent. *Journal of Central South University*. 2014;21(10):3918-26.
45. Merrikhpour H, Sobhan Ardakani S. Investigation of the efficiency of bentonite nanoclay as an adsorbent for removal of Cr and Co from aqueous solutions: Adsorption isotherm and kinetics studies. *Journal of Neyshabur University of Medical Sciences*. 2017;5(3):9-24 (in Persian).
46. Brum MC, Capitaneo JL, Oliveira JF. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. *Minerals Engineering*. 2010;23(3):270-72.
47. Barbooti MM. Simultaneous removal of chromium and lead from water by sorption on Iraqi Montmorillonite. *Journal of Environmental Protection*. 2015;6(3):237-49
48. Amin MM, Khodabakhshi A, Mozafari M, Bina B, Kheiri S. Removal of Cr (VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2010;9(7):921-27.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Hexavalent chromium removal from a simulated wastewater using Fe(II) modified bentonite

Arezoo Balighian<sup>1</sup>, Mitra Ataabadi<sup>1,2,\*</sup>

1- Department of Water and Soil Sciences, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Islamic Azad University Isfahan (Khorasgan) Branch, Isfahan, Iran

2- Waste and Wastewater Research Center, Islamic Azad University Isfahan (Khorasgan) Branch, Isfahan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 6 June 2020

**Revised:** 18 August 2020

**Accepted:** 25 August 2020

**Published:** 21 September 2020

**Keywords:** Bentonite, Chromium (VI), Wastewater, Isotherm models

**\*Corresponding Author:**  
mitra\_ataabadi@yahoo.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Hexavalent chromium is reported to be highly toxic, mutagenic and carcinogenic; hence treatment of water and wastewater contaminated with this element by low-cost and environmentally friendly methods is of great importance. Therefore the aim of present study was to evaluate the efficiency of Fe(II) modified bentonite for hexavalent chromium removal from a simulated wastewater.

**Materials and Methods:** In this study, Fe(II) modified bentonite was synthesized. Structure and morphology of bentonite were investigated by XRD and SEM techniques. Experiments were carried out as central composite design with three input parameters namely initial hexavalent chromium, pH and adsorbent dosage at 5 levels. Finally, the results were assessed by adsorption isotherm models.

**Results:** The findings revealed that complete removal efficiency of Cr (VI) achieved at pH of 2, initial hexavalent chromium concentration of 20 mg/L and adsorbent dose of 5 g/L. The adsorption isotherm model found to fit well with Langmuir isotherm model and revealed that the monolayer adsorption of hexavalent chromium at adsorbent surface was happened. The equilibrium data better fitted the Langmuir isotherm model suggested a monolayer adsorption nature of the modified bentonite.

**Conclusion:** The findings in this study showed the promise of use of Fe(II) modified bentonite for Cr (VI) removal. Moreover, response surface methodology can be used as an effective method to optimize hexavalent chromium removal from wastewaters.

Please cite this article as: Balighian A, Ataabadi M. Hexavalent chromium removal from a simulated wastewater using Fe(II) modified bentonite. Iranian Journal of Health and Environment. 2020;13(2):319-34.