

# Removal of Chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) and ( $\text{Cr}^{6+}$ ) from Aqueous Solutions Using Leonardite

*B. Dovlati<sup>1</sup>, E. Naderi<sup>2</sup>, H.Pirkharrati<sup>3</sup>, Kh.Farhadi<sup>4</sup>*

1. Assist. Prof., Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran  
(Corresponding Author) b.dovlati@urmia.ac.ir
2. Former Graduate Student, Department of Geology, Urmia University, Urmia, Iran
3. Assoc. Prof., Department of Geology, Urmia University, Urmia, Iran
4. Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Urmia University, Urmia, Iran

(Received Nov. 22, 2017 Accepted June 3, 2018)

#### To cite this article :

Dovlati, B., Naderi, E., Pirkharrati, H., Farhadi, Kh., 2019, "Removal of chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) and ( $\text{Cr}^{6+}$ ) from aqueous solutions using Leonardite." Journal of Water and Wastewater, 30(2), 91-102  
Doi: 10.22093/wwj.2018.106527.2546. (In Persian)

#### Abstract

The presence of chromium in drinking water and the entry of industrial wastewater into groundwater resources endangers human health and the environment. This study was done to investigate the effect of leonardite to remove  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  from aqueous environments. The optimal values of factors were determined by the surface response model and the central composite design. Adsorption data were fitted with the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. In addition, the effects of interfering cations and anions on chromium adsorption were determined. The results showed that the contact time, amount of leonardite and pH significantly affect chromium sorption. Chromium kinetic data were well fitted ( $R^2=0.995$ ) to the pseudo second order equation. The capacity ( $q_e$ ) and adsorption coefficient ( $K_{ads}$ ) parameters for  $\text{Cr}^{3+}$  were higher than  $\text{Cr}^{6+}$ . As a large amount of  $\text{Cr}^{3+}$  was adsorbed by leonardite in a short time.  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  as interfering ions reduced the removal of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  by leonardite respectively. It is concluded that leonardite, as a biodegradable adsorbent, is suitable for removal of chromium from contaminated waters.

**Keywords:** Leonardite, Chromium, Kinetics, Ion Interfering.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۲، صفحه: ۹۱-۱۰۲

## حذف کروم سه و شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از لئوناردیت

بهنام دولتی<sup>۱</sup>، احسان نادری<sup>۲</sup>، حسین پیرخراطی<sup>۳</sup>، خلیل فرهادی<sup>۴</sup>۱- استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران  
(نویسنده مسئول) b.dovlati@urmia.ac.ir

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۳- دانشیار، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۴- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

دریافت ۹۶/۹/۱ پذیرش ۹۷/۳/۱۳

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

دولتی، ب.، نادری، ا.، پیرخراطی، ح.، فرهادی، خ.، ۱۳۹۸، "حذف کروم سه و شش ظرفیتی از محیط‌های آبی با استفاده از لئوناردیت"  
مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۲)، ۹۱-۱۰۲. Doi: 10.22093/wwj.2018.106527.2546

### چکیده

حضور کروم در آب آشامیدنی و ورود پساب صنایع به منابع آب‌های زیرزمینی، سلامت بشر و محیط زیست را به خطر می‌اندازد. این پژوهش به منظور بررسی تأثیر لئوناردیت در حذف آلاینده‌های  $Cr^{+3}$ ،  $Cr^{+6}$  از محیط‌های آبی انجام شد. مقادیر بهینه فاکتورها به روش مدل سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی تعیین شد. داده‌های جذب با معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برازش داده شدند. همچنین اثرات کاتیون‌ها و آنیون‌های تداخل‌کننده در جذب کروم تعیین شد. نتایج نشان داد که فاکتور زمان تماس، مقدار لئوناردیت و pH بیشترین تأثیر را در حذف کروم دارند. داده‌های سینتیکی کروم نسبت به معادله شبه مرتبه دوم ( $R^2=0.995$ ) به خوبی برازش داده شد. مقادیر پارامترهای ظرفیت  $(q_e)$  و ضریب جذبی  $(K_{ads})$   $Cr^{3+}$  نسبت به  $Cr^{6+}$  بیشتر بود. به طوری که در فاصله زمانی کوتاه به مقدار زیاد توسط جاذب جذب شد. همچنین Fe (III) به عنوان کاتیون و  $SO_4^{2-}$  به عنوان آنیون تداخل‌کننده، باعث کاهش حذف کروم  $Cr^{6+}$  و  $Cr^{3+}$  توسط لئوناردیت شدند. استنباط می‌شود که لئوناردیت به عنوان جاذب زیست تخریب پذیر، برای حذف کروم مناسب است و می‌توان از آن در حذف کروم از آب‌های آلوده استفاده نمود.

**واژه‌های کلیدی:** لئوناردیت، کروم، سینتیک، یون‌های تداخل‌کننده

### ۱- مقدمه

است. هیدرولیز کروم سه ظرفیتی بسیار پیچیده بوده و کروم شش ظرفیتی فقط گونه‌های خنثی و آنیونی تولید می‌کند. شکل سمی این عنصر در آب و خاک به صورت کرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) و دی کرومات ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) است (Park et al., 2006). در اغلب کشورها کروم به علت استفاده وسیع در صنعت به عنوان یک منبع آلاینده جدی مطرح بوده (Şahin and Öztürk, 2005) و یک معضل جدی برای محیط زیست گیاهان، حیوانات و انسان‌ها محسوب می‌شود (Park et al., 2006).

آلاینده‌ها به طور مداوم از فرایندهای طبیعی همچون فعالیت آتشفشان‌ها، تغییر ساختاری صخره‌ها تحت تأثیر تغییرات آب و هوایی (Kaprrara et al., 2015) و همچنین فعالیت بشری ناشی از فرایندهای صنعتی و کشاورزی وارد اکوسیستم می‌شوند. این ترکیبات سمی در آب به راحتی قابل حل هستند و به سرعت توسط ارگانسیم‌های موجودات زنده جذب می‌شوند (Lapedes, 1974). کروم یکی از عناصر سمی و خطرناک است و در طبیعت به صورت دو، سه و شش ظرفیتی وجود دارد و فرم دو ظرفیتی آن ناپایدار



پژوهش‌ها نشان داده است که بیشینه جذب عناصر توسط کربن فعال برای عناصر Pb, Zn, Cu, Cd and Ni به ترتیب ۳/۷، ۰/۷/۵، ۳/۲، ۱/۶ و ۲/۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب است (Sounthararajah et al., 2015). بر این اساس این پژوهش با هدف به‌کارگیری لئوناردیت به‌عنوان بیوپلیمر طبیعی در حذف و یا کاهش کروم از محیط‌های آبی و بررسی نقش پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرایند حذف کروم برای بهبود کیفیت منابع آب انجام شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

به‌منظور تعیین مقدار بهینه فاکتورهای جذب شامل pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه، زمان تماس، از روش سطح پاسخ<sup>۳</sup> و آزمایش طرح مرکب مرکزی<sup>۴</sup> در محیط MINITAB 14 استفاده شد. دامنه متغیرهای مستقل برای کروم سه و شش ظرفیتی به‌صورت مقادیر کدبندی شده در دامنه ۱ تا ۱- به نرم‌افزار معرفی شد و بر اساس طرح ترکیبی مرکزی، آزمایش‌های مورد نیاز برای مدل‌سازی توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد. متغیرهای مورد استفاده و دامنه آن‌ها به‌طور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است.

تأثیر کاتیون‌های مزاحم با اضافه کردن نمک‌های Cd, Ca, Mg, Zn, Pb, Cu, Cr و تأثیر آنیون‌های مزاحم با اضافه شدن Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و NaHCO<sub>3</sub> به محلول حاوی کروم با در نظر گرفتن شرایط بهینه فاکتورهای جذب در ۳ تکرار بررسی شد.

## ۲-۱- مطالعه سینتیک جذب سطحی کروم

آزمایش‌های سینتیک جذبی کروم به روش بیج<sup>۵</sup> در محیط دمایی ثابت با استفاده از دستگاه بن‌ماری مدل DS.15 انجام شد. سینتیک جذب سطحی کروم تحت تأثیر لئوناردیت در محدوده زمانی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ دقیقه برای کروم سه ظرفیتی و ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۰ برای کروم شش ظرفیتی در شرایط بهینه و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد. داده‌های حاصل با استفاده از مدل‌های سینتیکی

به‌منظور کاهش آلودگی‌های ناشی از عناصر آلاینده از محیط‌های آبی، فرایندهای زیادی از قبیل جذب سطحی، رسوب‌دهی، انعقاد، تعویض یونی، الکتروشناورسازی و الکتروکولتگی به‌کار می‌رود (Fabbricino et al., 2013). از سوی دیگر پژوهشگران در دهه گذشته با به‌کارگیری انواع جاذب‌های زیستی، پژوهش‌های گسترده‌ای در رابطه با حذف آلاینده‌های محیط زیست انجام داده‌اند (Guo et al., 2003, Agarwal et al., 2006).

مزایای جاذب‌های طبیعی نسبت به سایر جاذب‌ها مقرون‌به‌صرفه بودن، کارایی بیشتر، حداقل تولید پسماندهای شیمیایی و بیولوژیکی، اصلاح‌پذیری مناسب، عدم نیاز به مواد شیمیایی و امکان بازیافت فلزات است (Ahalya et al., 2003, Rengaraj et al., 2002).

برخی از پژوهشگران برای حذف کروم فاضلاب، از خاکستر آتشفشان، باگاس نیشکر و نخل، کاه و کلش، براده چوب و کربن فعال به‌عنوان جاذب‌های زیستی استفاده کرده‌اند. گزارش‌های منتشر شده حاکی از آن است که در شرایط یکسان، کربن فعال بیشترین پتانسیل حذف کروم (۴/۹۷ میلی‌گرم بر گرم) از محیط‌های آبی را دارد (Talokar, 2011).

لینیت<sup>۱</sup> یکی از جاذب‌های طبیعی، زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط‌زیست است و به‌عنوان زغال نیمه اکسیدشده، یکی از منابع بسیار مهم هیومیک و فولیک اسید به‌شمار می‌رود که به‌وفور در طبیعت یافت می‌شود. گونه‌ای از لینیت هوا به نام لئوناردیت<sup>۲</sup> حاوی مقادیر زیادی از کربن و گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل، فنلی و کربونیل است که در جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی بسیار مؤثر می‌باشد (Machovic et al., 2000).

پژوهشگران حذف روی دو ظرفیتی از محیط‌های آبی را با استفاده از لئوناردیت مورد بررسی قرار داده و نشان داده‌اند که لئوناردیت ۹۶ درصد، جاذب مناسبی برای حذف روی در محلول حاوی یک میلی‌گرم در لیتر از این ماده است (Solé et al., 2003). گزارش شده که غلظت کروم سه ظرفیتی تشکیل‌شده طی فرایند کاهیدگی کروم پنج ظرفیتی، توسط مواد هیومیکی در آب‌های آلوده مهار شده است (Gröhlich et al., 2017).

<sup>3</sup> Response Surface Methodology (RSM)

<sup>4</sup> Central Composite Design (CCD)

<sup>5</sup> Batch

<sup>1</sup> Lignite

<sup>2</sup> Leonardite



جدول ۱- دامنه مقادیر آزمایشی متغیرهای مورد استفاده در مدل سازی  
**Table 1.** The range of experimental values of variables used in model

Independent variables	Factor	Domains and values					
		Cr <sup>3+</sup>			Cr <sup>6+</sup>		
	X <sub>i</sub>	+1	0	-1	+1	0	-1
pH	X <sub>1</sub>	6	4	2	8	6	4
Contact time(min)	X <sub>2</sub>	20	12.5	5	120	70	20
Concentration of adsorbent (g/L)	X <sub>3</sub>	0.3	0.155	0.01	1	0.55	0.1
Cr concentration (mg/L)	X <sub>4</sub>	150	77.5	5	100	52.5	5

منبع هیومیک (۶۵/۵ درصد) و فولیک اسید (۲۸/۷ درصد) استفاده شد. لئوناردیت از شرکت بیوتار<sup>۳</sup> ترکیه تهیه شد. به منظور تعیین گروه‌های عاملی لئوناردیت، طیف FT-IR بررسی شد (شکل ۱). نتایج نشان داد که لئوناردیت دارای گروه‌های عاملی فراوان از جمله هیدروکسیل، کربونیل و آمینی بوده و تأثیر معنی‌دار در افزایش جذب کروم دارد. پیک ناحیه ۳۴۱۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH و NH و پیک ناحیه ۲۹۴۰ cm<sup>-1</sup> ناشی از ارتعاشات چرخشی گروه‌های NH است. همچنین پیک‌های ثبت شده در ناحیه بین ۴۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۶۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C-H حلقه‌های بنزنی لئوناردیت و پیک ناحیه ۱۷۱۵ cm<sup>-1</sup> نیز مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O) است. حضور گروه‌های عاملی، تشکیل کمپلکس‌های آلی را تسهیل نموده و باعث افزایش کمپلکس‌های آهن و روی می‌شود.

تأثیر فاکتورهای جذب شامل pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت کروم با استفاده از طرح مرکب مرکزی برای جاذب لئوناردیت بررسی شد. در این مدل از تابع چندجمله‌ای مرتبه دوم که شامل برهم‌کنش بین همه متغیرهاست، استفاده شد (Esfahani et al., 2014). بر این اساس درصد حذف کروم سه و شش ظرفیتی مشاهده شده در مقابل درصد حذف کروم محاسبه شده از روی مدل ترسیم شد (شکل ۲). بر اساس ضرائب تبیین مدل می‌توان گفت ۹۸/۸ درصد از تغییرات حذف کروم قابل پیش‌بینی است.

تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر لئوناردیت و فاکتورهای مؤثر در جذب کروم به صورت خطی، مرتبه دوم و برهم‌کنش آن‌ها به جز

شبه مرتبه اول لاگرگرن<sup>۱</sup> (معادله ۱) و شبه مرتبه دوم هوو<sup>۲</sup> (معادله ۲) ارزیابی شد

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ads} \cdot t}{2.303} \quad (1)$$

که در آن q<sub>t</sub> و q<sub>e</sub> به ترتیب مقادیر کروم جذب شده در حالت تعادل و در لحظه t بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K<sub>ads</sub> ثابت سرعت شبه مرتبه اول بر حسب بر دقیقه است (Meenakshi et al., 2008). مدل شبه مرتبه دوم که عموماً برای پیش‌بینی پارامترهای سینتیکی استفاده می‌شود به صورت زیر است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ads} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

که در آن t مدت زمان بر حسب دقیقه، q<sub>t</sub> مقدار جذب شده در زمان بر حسب میلی‌گرم بر گرم بر زمان، q<sub>e</sub> ظرفیت جذب بیشینه بر حسب میلی‌گرم بر گرم، k ثابت مدل شبه مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه و h سرعت اولیه جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه است (Jagtap et al., 2011).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ویژگی‌های عمومی جاذب

در این پژوهش از لئوناردیت به عنوان جاذب زیست تخریب‌پذیر با ظرفیت تبادل کاتیونی ۶۷ سانتی مول بار بر کیلوگرم و به عنوان

<sup>3</sup> Biyotar

<sup>1</sup> Lagergren's Pseudo-First-Order  
<sup>2</sup> Ho's Pseudo-Second-Order



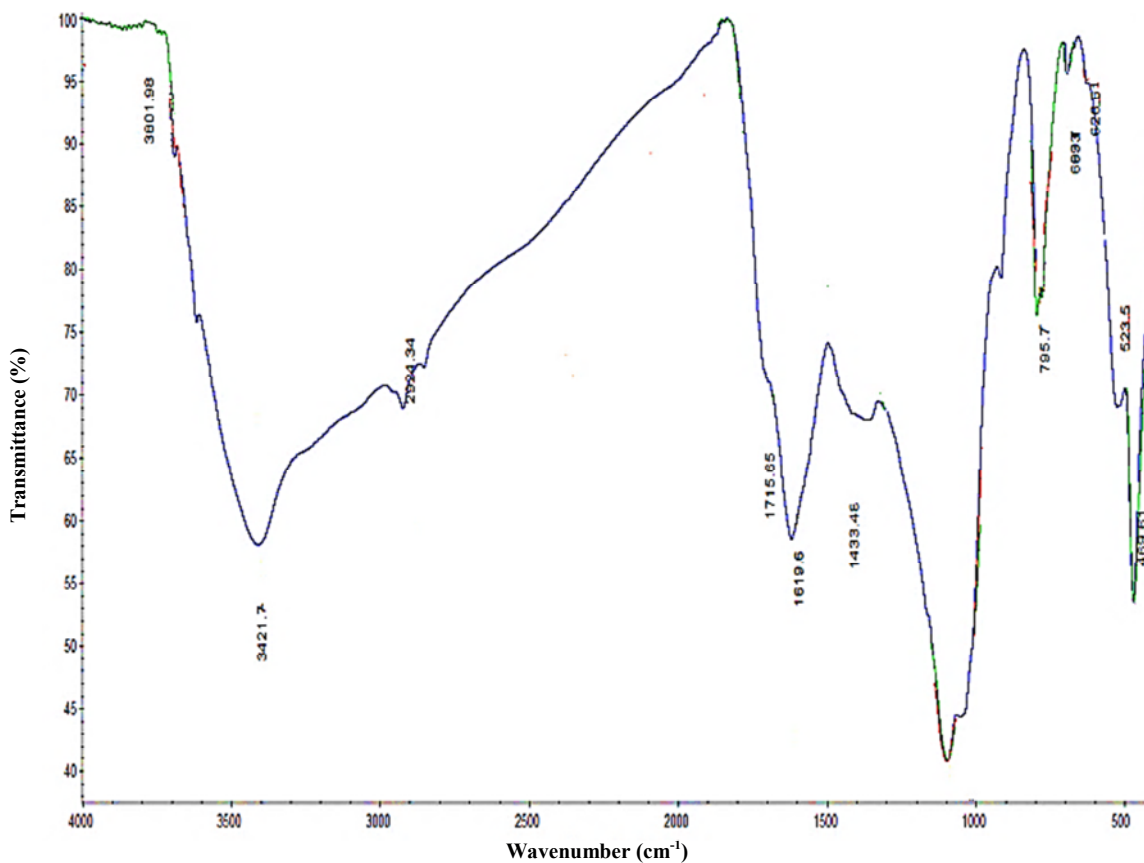


Fig. 1. FT-IR spectrum taken from leonardite  
 شکل ۱- طیف FT-IR گرفته شده از لئوناردیت

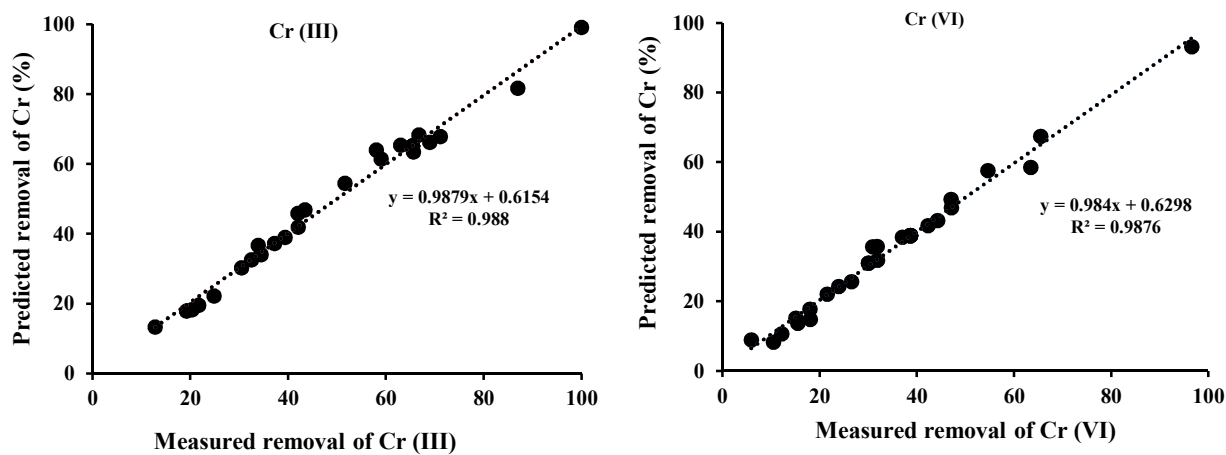


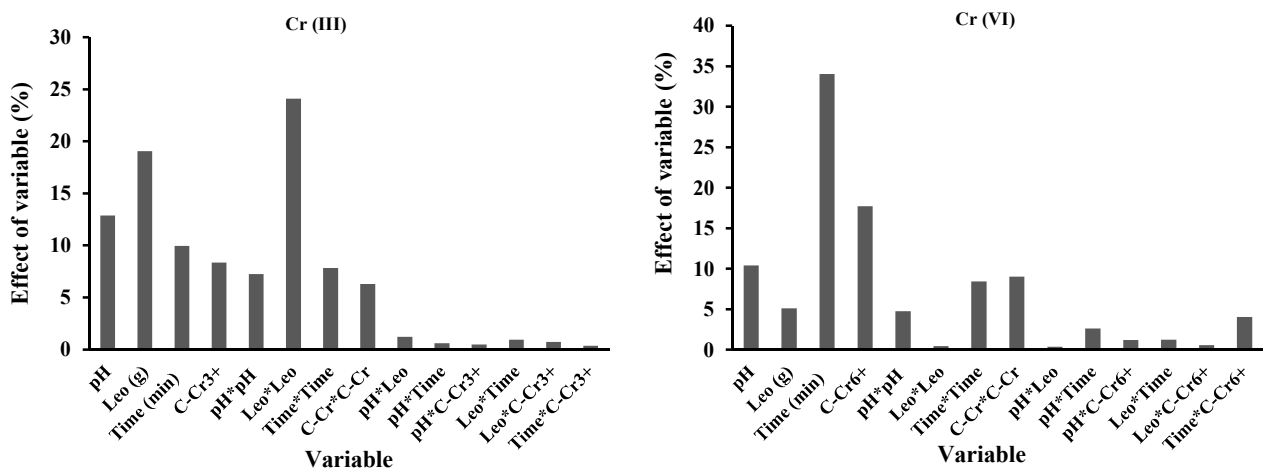
Fig. 2. Comparison between predicted values and experimental results of removal chromium  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{6+}$   
 شکل ۲- مقایسه مقدار اندازه‌گیری شده با مقدار پیش‌بینی شده حذف کروم  $Cr^{6+}$  و  $Cr^{3+}$



جدول ۲- تجزیه واریانس ضرایب تابع چند جمله‌ای طرح مرکب مرکزی برای پیش‌بینی غلظت کروم محلول

Table 2. Analysis of variance polynomial function coefficients of central composite design to predict the concentration of soluble chromium

Model	Parameter of models	Coefficient	The statistics of T	The statistics of P	Coefficient	The statistics of T	The statistics of P
Constant of models	Constant		Cr <sup>3+</sup>		Cr <sup>6+</sup>		
Linear	pH	65.131	69.073	0.000	38.863	46.289	0.000
	Time	10.998	14.680	0.000	-8.753	-13.121	0.000
	Leo	13.382	17.862	0.000	6.134	9.195	0.000
	C-Cr	9.676	12.915	0.000	15.842	23.748	0.000
Second order	pH×pH	-8.868	-11.837	0.000	-11.429	-17.133	0.000
	Time×Time	-8.259	-4.186	0.001	-5.916	-3.368	0.004
	Leo×Leo	-15.056	-7.630	0.000	-1.832	-1.043	0.313
	C-Cr×C-Cr	-8.586	-4.351	0.000	-7.885	-4.488	0.000
Intraction	pH×Time	7.700	3.903	0.001	8.154	4.641	0.000
	pH×Leo	3.367	4.237	0.001	-1.667	-2.356	0.032
	pH×C-Cr	2.393	3.012	0.008	-4.388	-6.202	0.000
	Time×Leo	-2.104	-2.648	0.018	3.002	4.242	0.001
	Time×C-Cr	2.964	3.731	0.002	3.032	4.285	0.001
	Leo×C-Cr	-2.606	-3.280	0.005	-2.074	-2.931	0.010

Fig. 3. Comparison of the effect of input parameters of the central composite design model on removal percentage of chromium (Cr<sup>3+</sup>) and (Cr<sup>6+</sup>)شکل ۳- مقایسه اثر پارامترهای ورودی مدل طرح مرکب مرکزی بر درصد حذف کروم (Cr<sup>3+</sup>) و (Cr<sup>6+</sup>)

نتایج نشان داد که تأثیرپذیری فاکتورها در جذب Cr<sup>6+</sup> و Cr<sup>3+</sup> متفاوت است. به طوری که مقدار لئوناردیت، pH و زمان تماس در Cr<sup>3+</sup> و زمان تماس، غلظت کروم و pH در Cr<sup>6+</sup> به ترتیب بیشترین تأثیر را در حذف کروم داشتند (شکل ۳). لذا رفتار جذبی Cr<sup>3+</sup> و Cr<sup>6+</sup> نسبت به لئوناردیت متفاوت بوده و بر این اساس می‌توان با توجه به نوع آلودگی، با تغییر فاکتورهای جذبی حذف کروم از محیط‌های آبی را مدیریت نمود. این رخداد می‌تواند مربوط به

مرتب دوم (مقدار × مقدار لئوناردیت) معنی‌دار هستند (جدول ۲). به منظور تفسیر بهتر نتایج مدل و رتبه‌بندی اثر پارامترها، درصد تأثیر هر یک از پارامترها با استفاده از تحلیل پارتو<sup>۱</sup> و معادله ۳ محاسبه شد (Mousavi et al., 2013)

$$P_i = \left[ \frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \right] \times 100 \quad i \neq 0 \quad (3)$$

<sup>1</sup> Pareto analysis

بودن یون‌های بیشتر برای جاذب بود ولی با در نظر گرفتن بهینه مقدار لئوناردیت و pH برابر ۴ و ۶ با افزایش غلظت اولیه، درصد حذف کروم کاهش یافت (شکل ۴- e, k و l). بر اساس اثرات متقابل pH و غلظت اولیه (e, d-۴ و f) روند درصد حذف  $Cr^{3+}$  و  $Cr^{6+}$  کاملاً برعکس هم بودند. انتظار می‌رود با ثابت نگه داشتن مقدار جاذب و با افزایش مقدار اولیه یون کروم، درصد حذف آن کاهش یابد زیرا مکان‌های فعال جذبی لئوناردیت در غلظت‌های بالای کروم اشغال شده و توانایی آن برای حذف باقیمانده کروم در محلول کاهش می‌یابد. به علاوه محدودیت اندازه منافذ و دفع الکترواستاتیکی بارهای جاذب شده به کاهش درصد جذب منجر می‌شود. به نظر می‌رسد این کاهش به دلیل محدودیت ناشی از سطوح قابل جذب لئوناردیت در انتقال یون‌های کروم است. لذا در غلظت‌های کم کروم، انتقال یون بر سطح لئوناردیت با راندمان بیشتری صورت می‌گیرد. از سوی دیگر در pH های بالا، سطوح لئوناردیت و پیرامون آن دارای بار منفی ( $OH^-$ ) و در pH های پایین دارای بار مثبت است. در این شرایط پروتونه شدن گروه‌های عاملی کربوکسیل، آمین و غیره باعث به وجود آمدن بار مثبت بر روی لئوناردیت شده و جذب آنیونی افزایش می‌یابد. اما جذب  $Cr_2O_7^{2-}$  بر روی مواد آلی بعد از تبدیل  $Cr^{6+}$  به  $Cr^{3+}$  صورت می‌گیرد و در pH های پایین هرچند میزان تبدیل  $Cr^{6+}$  به  $Cr^{3+}$  بیشتر است ولی زیادی  $H^+$  مانع از جذب سایر کاتیون‌ها بر روی جاذب می‌شوند (Mohan and Pittman Jr, 2006). با این توصیف عملکرد مطلوب لئوناردیت در محدوده وسیعی از pH منحصر به فرد است در حالی که اغلب جاذب‌ها در محدوده بسیار کوچکی از pH کارایی مطلوب دارند و با تغییر اندک pH بازدهی آن‌ها بسیار ناچیز می‌شود.

### ۳-۲- اثر کاتیون‌ها و آنیون‌های مشترک بر فرایند جذب

#### سطحی $Cr^{3+}$ و $Cr^{6+}$

بررسی‌ها نشان داد که تمامی کاتیون‌ها در میزان حذف  $Cr^{3+}$  توسط لئوناردیت تداخل ایجاد می‌کنند (شکل ۵). بر اساس نتایج حاصله بیشترین تأثیر در بین کاتیون‌ها مربوط به یون  $Fe^{3+}$  است که به‌عنوان تداخل‌کننده اصلی در فرایند جذب در رقابت با  $Cr^{3+}$  تعیین شد. این تداخل منجر به کاهش معنی‌دار در بازده حذف  $Cr^{3+}$  توسط لئوناردیت شد. حضور آهن در محلول باعث تسهیل در

محدوده جذبی آن‌ها در ارتباط با pH باشد. به طوری که پژوهشگران نشان داده‌اند بیشینه جذب کروم شش ظرفیتی در pH برابر ۳ رخ داده است و با افزایش دما بیشتر می‌شود (Mohan and Pittman Jr, 2006).

همچنین یون  $HCrO_4^-$  به‌عنوان شکل غالب کروم شش ظرفیتی در محدوده pH ۱ تا ۴ بوده و شکل ترجیحی آن برای جذب توسط کربن فعال است. در حالی که محدوده جذبی کروم سه ظرفیتی توسط کربن فعال ۲ تا ۶ است، در pH برابر ۲ جذب اتفاق نمی‌افتد و در pH بیشتر از ۴/۶ نیز کروم به صورت  $Cr(OH)_3$  رسوب می‌کند (Leyva-Ramos et al., 1995). بر اساس منابع ذکر شده می‌توان گفت که محدوده جذبی کروم سه ظرفیتی نسبت به کروم شش ظرفیتی تقریباً بیشتر بود و تغییرات pH می‌تواند مقدار جذبی  $Cr^{6+}$  را نسبت به  $Cr^{3+}$  بیشتر تغییر دهد (Palmer and Puls, 1994).

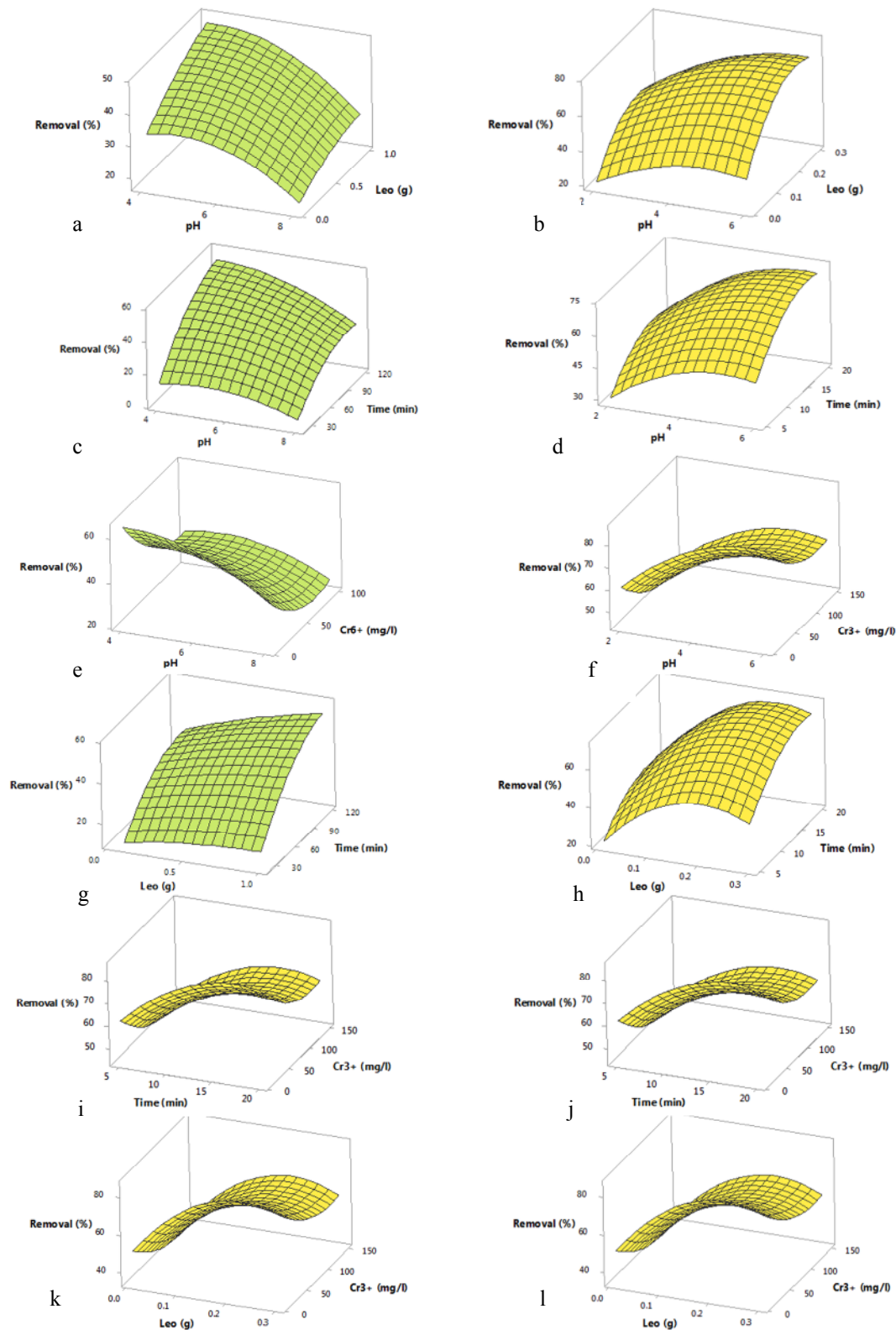
به منظور نشان دادن اثر ترکیبی متغیرها نسبت به تغییرات درصد حذف کروم، نمودار سه بعدی به صورت دوه‌دو و بر اساس مدل طرح مرکب مرکزی ترسیم شد (شکل ۴). مطابق نتایج بیشینه حذف (۵۰ درصد)  $Cr^{6+}$  در pH برابر ۴ و با یک گرم لئوناردیت اتفاق افتاد. در حالی که بیشینه حذف  $Cr^{3+}$  با ۸۰ درصد در pH برابر ۶ و با ۰/۳ گرم لئوناردیت مشاهده شد (شکل ۴- a و b). با افزایش میزان جاذب، کارایی حذف کروم افزایش یافت. افزایش شیب منحنی تا ۰/۵ گرم حاکی از شدت جذب کروم بوده و این امر در غلظت‌های کم جاذب رخ داد ولی افزایش جذب  $Cr^{6+}$  تا یک گرم و برای  $Cr^{3+}$  تا ۰/۳ گرم جاذب قابل توجه بود. این افزایش به واسطه در دسترس بودن تعداد بیشتری از یون‌های کروم در واحد جرمی جاذب است. با این حال و با در نظر گرفتن ارزش اقتصادی، اضافه کردن مقادیر بیشتری از جاذب تأثیر چندانی بر افزایش میزان حذف نخواهد داشت.

نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، حذف  $Cr^{6+}$  و  $Cr^{3+}$  افزایش یافت و بیشینه حذف پس از گذشت ۲۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برای  $Cr^{3+}$  در pH برابر ۶ و برای  $Cr^{6+}$  در pH برابر ۴ اتفاق افتاد (شکل ۴- c, d, e, g و h).

تأثیر غلظت اولیه کروم نیز در میزان حذف آن توسط جاذب قابل توجه بود به طوری که ظرفیت جذب لئوناردیت با افزایش غلظت اولیه کروم افزایش یافت و این افزایش به واسطه در دسترس







**Fig. 4.** Three-dimensional display changes of Chromium removal percentage versus input variables of the central composite design model

شکل ۴- نمایش سه بعدی تغییرات درصد حذف کروم در مقابل متغیرهای ورودی مدل طرح مرکب مرکزی pH، زمان، غلظت جاذب و غلظت کروم





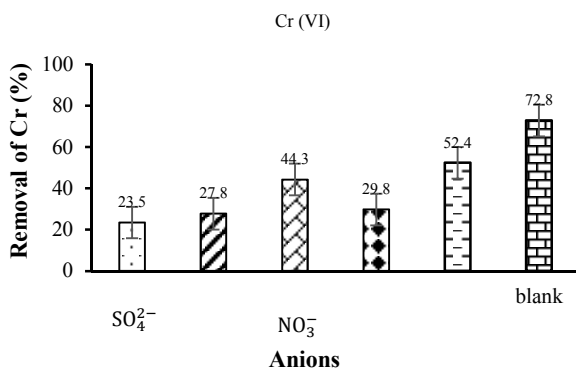


Fig. 6. The effect of interfering anions on the removal of Chromium (VI)

شکل ۶- تأثیر آنیون‌های مزاحم بر حذف کروم (VI)

تأثیر آنیون‌های مزاحم بر روی فرایند حذف  $Cr^{6+}$  توسط لئوناردیت به شرح زیر تعیین شد



### ۳-۳- سینتیک جذب سطحی کروم

سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی داشته و ارتباط جذب با زمان را بیان می‌کند. نتایج نشان داد که سرعت جذب در دقایق اولیه سریع بوده و با گذشت زمان کم دقیقه تعیین شد. لازم به ذکر است حداکثر جذب  $Cr^{6+}$  و  $Cr^{3+}$  به ترتیب ۲۰ و ۹۰ دقیقه بیش از ۹۹ و ۷۰ درصد مشاهده شد. داده‌ها با دو مدل شبه مرتبه اول و دوم برازش داده شدند. سرعت جذبی  $Cr^{3+}$  و  $Cr^{6+}$  توسط مدل شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بالا ( $R^2=0.997$ ) بهتر توصیف شد. این امر حاکی از اهمیت سرعت جذب کروم توسط جاذب است. البته عوامل دیگر از قبیل نفوذ در خلل و فرج و نفوذ درون ذره‌ای در مرحله کنترل سرعت اهمیت داشته ولی عامل تعیین‌کننده سرعت جذب آلاینده بر روی جاذب نیستند. برخی پژوهشگران نیز جذب  $Cr^{6+}$  از محیط‌های آبی با ضایعات کشاورزی را با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مناسب تشخیص داده‌اند (Kaur et al., 2013). همچنین بیان کردند که در این شرایط محدودیت سیستم جذبی مربوط به اشتراک‌گذاری و یا تبادل الکترون‌های تبادل‌ی بین جاذب و جذب‌شونده است. همچنین به منظور محاسبه پارامترهای معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول،  $q_e$  و

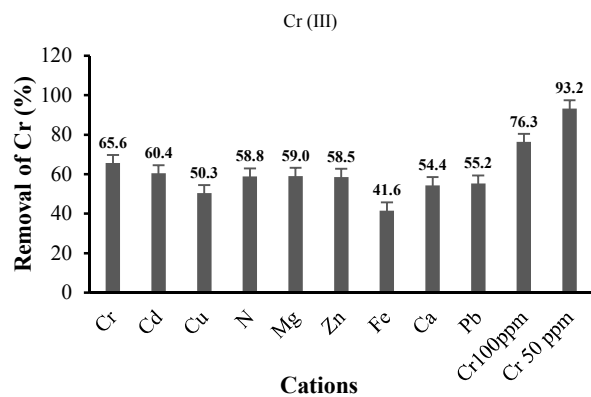
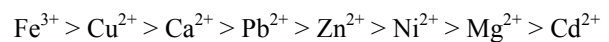


Fig. 5. The effect of interfering cation on the removal of Chromium (III)

شکل ۵- تأثیر کاتیون‌های مزاحم بر حذف کروم (III)

کاهش  $Cr^{6+}$  به  $Cr^{3+}$  و رسوب هیدروکسیدهای  $Cr^{3+}$  شده و مقدار جذب توسط جاذب را کاهش می‌دهد البته این مکانیسم به‌عنوان یک روش جذبی و اقتصادی معرفی شده است (Mohan and Pittman, 2006)

تأثیر کاتیون‌های مزاحم در حذف  $Cr^{3+}$  به ترتیب زیر تعیین شد:



پژوهشگران برای حذف کروم از محیط‌های آبی از ترکیب تیماری مواد هیومیکی و سولفات آهن (II) (غلظت کم ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر) برای کاهش کروم (VI) استفاده کردند و نشان دادند که کارایی حذف کروم بیشتر می‌شود (Gröhlich et al., 2017). همچنین آنیون‌ها نیز در میزان حذف  $Cr^{6+}$  توسط لئوناردیت تداخل ایجاد کردند. بیشترین تأثیر مربوط به یون سولفات ( $SO_4^{2-}$ ) بود که به‌عنوان آنیون تداخل‌کننده در فرایند جذب تعیین شد. در این شرایط یون  $SO_4^{2-}$  در رقابت با  $Cr^{6+}$  برای جذب بر روی جاذب منجر به کاهش بازده حذف از ۷۲ درصد به ۲۳ درصد شد (شکل ۶). پژوهشگران گزارش کرده‌اند که افزایش pH از ۴ به ۸ باعث کاهش میزان جذب  $Cr^{6+}$  در حضور سولفات و نیترات می‌شود. به عبارتی در این محدوده از pH با افزایش قدرت یونی سولفات از ۰/۰۱ به ۰/۱ مولار، مقدار جذب توسط جاذب کاهش می‌یابد در حالی که با افزایش قدرت یونی نیترات، تأثیر معنی‌دار در جذب  $Cr^{6+}$  مشاهده نمی‌شود (Meena and Arai, 2016). میزان



جذب  $Cr^{3+}$  توسط لئوناردیت است. پژوهشگران مقادیر مختلفی از  $q_e$  و  $k_{ads}$  را توسط جاذب‌های مختلف برای  $Cr^{6+}$  و  $Cr^{3+}$  تعیین کرده‌اند. (Vaghetti et al., 2008, Meena and Arai, 2016, Talokar, 2011, Attia et al., 2010)

به‌طور کلی لئوناردیت به‌عنوان جاذب کاملاً جدید با پتانسیل بالا برای حذف آلاینده‌ها از آب، نه‌تنها عامل آلودگی ثانویه نیست بلکه یکی از بهترین مواد شناسایی شده در بهبود وضعیت کیفی بهداشت و سلامت آب و محیط زیست به‌شمار می‌رود.

با رسم منحنی خطی  $\log(q_e - q_t)$  در مقابل زمان ( $t$ ) و برای شبه مرتبه دوم با رسم منحنی خطی  $(t/q_t)$  در مقابل زمان ( $t$ ) انجام گردید (شکل ۷ و ۸).

مقادیر پارامترهای جذبی کروم حاصل از نمودارهای سینتیکی در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که ظرفیت ( $q_e$ ) و ضریب جذبی ( $k_{ads}$ )  $Cr^{3+}$  نسبت به  $Cr^{6+}$  توسط لئوناردیت بیشتر است. به‌طوری که  $Cr^{3+}$  در فاصله زمانی کوتاه به مقدار زیاد و با سرعت بیشتری توسط جاذب جذب شد. این داده‌ها با نتایج حاصل از همدماهای جذبی همسو بوده و بیانگر افزایش مقدار و سرعت

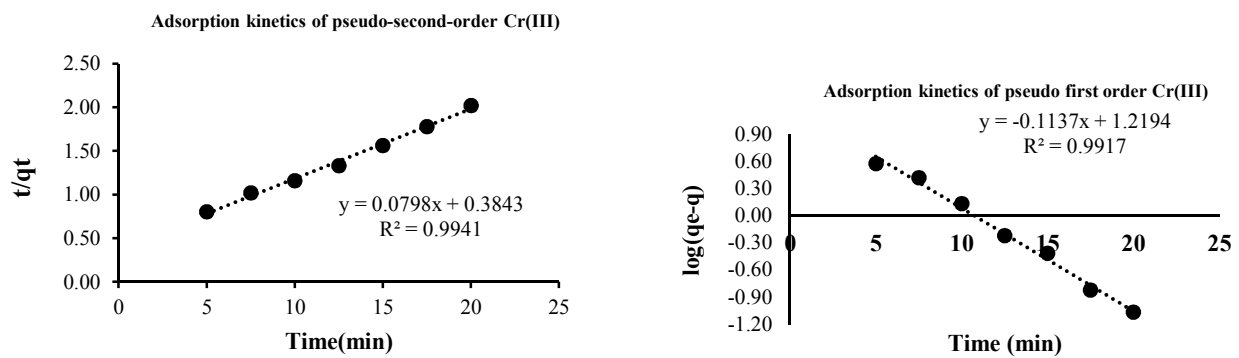


Fig. 7. Adsorption kinetics of pseudo-first-order and pseudo-second-order for  $Cr^{3+}$   
شکل ۷- سینتیک جذب سطحی شبه مرتبه اول و دوم برای  $Cr^{3+}$

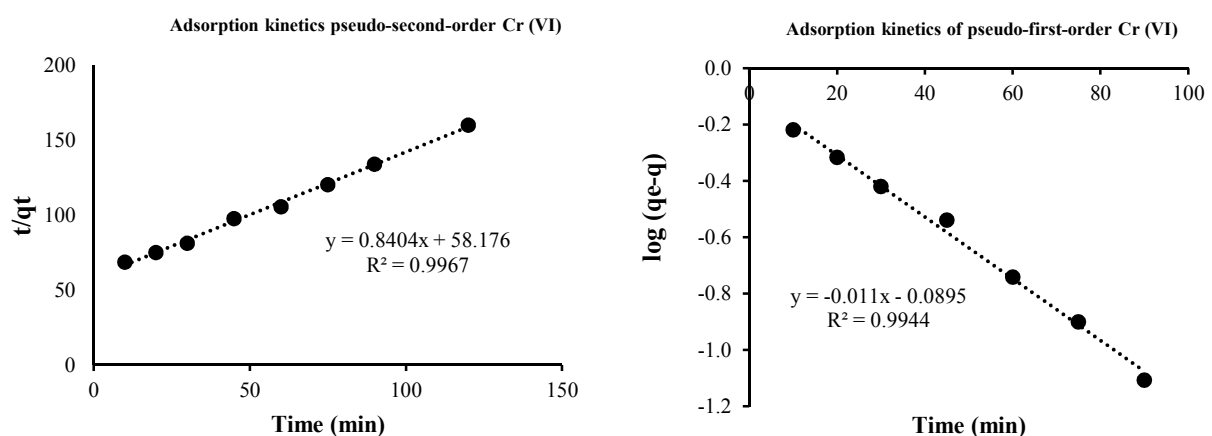


Fig. 8. Adsorption kinetics of pseudo-first-order and pseudo-second-order for  $Cr^{6+}$   
شکل ۸- سینتیک جذب سطحی شبه مرتبه اول و دوم برای  $Cr^{6+}$



جدول ۳- پارامترهای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم

Table 3. Kinetics parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order model

Equation	$q_e$ $mg\ g^{-1}$		$k_{2ads}$ $g.mg\ min^{-1}$		$k_{1ads}$ $min$		$R^2$	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
First order	16.57	1.23	-	-	0.262	0.0253	0.992	0.994
Second order	12.53	1.19	0.017	0.012	-	-	0.994	0.998

جذب کروم توسط جاذب است. پارامترهای سینتیکی شامل مقدار و سرعت جذب ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_e$ ) برای  $Cr^{3+}$  بیشتر از  $Cr^{6+}$  تعیین شد. نتایج نشان داد که لئوناردیت به عنوان یک ماده بسیار ارزان قیمت، با ظرفیت جذب بالا و مهم تر از آن امکان خالص سازی با هزینه کم از محیط آلوده و برگشت مجدد به چرخه طبیعت، جاذب مناسبی است. لذا می توان لئوناردیت را به عنوان جاذب کاملاً جدید با پتانسیل بالا برای حذف آلاینده ها از آب به کار برد.

#### ۴- نتیجه گیری

شرایط بهینه جذب از قبیل pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه کروم با استفاده از مدل طرح مرکب مرکزی تعیین شد. بر این اساس مقادیر بهینه جذب برای  $Cr^{6+}$  و  $Cr^{3+}$  متفاوت بود. پارامترهای سینتیکی جذبی شبه مرتبه اول و دوم تعیین شدند. مطالعات سینتیکی نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم، جذب کروم را بسیار مطلوب توصیف می کند. این امر حاکی از اهمیت سرعت

#### References

- Agarwal, G., Bhuptawat, H. K. & Chaudhari, S. 2006. Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindus indica seeds. *Bioresource Technology*, 97, 949-956.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. & Kanamadi, R. 2003. Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7, 71-79.
- Attia, A., Khedr, S. & Elkholly, S. 2010. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27, 183-193.
- Esfahani, A. R., Hojati, S., Azimi, A., Alidokht, L., Khataee, A. & Farzadian, M. 2014. Reductive removal of hexavalent chromium from aqueous solution using sepiolite-stabilized zero-valent iron nanoparticles: Process optimization and kinetic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31, 630-638.
- Fabbricino, M., Naviglio, B., Tortora, G. & D'antonio, L. 2013. An environmental friendly cycle for Cr (III) removal and recovery from tannery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 117, 1-6.
- Gröhlich, A., Langer, M., Mitrakas, M., Zouboulis, A., Katsoyiannis, I. & Ernst, M. 2017. Effect of organic matter on Cr (VI) removal from groundwater by Fe (II) reductive precipitation for groundwater treatment. *Water*, 9 (6), Article No. 389.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z. & Xu, H. 2003. Adsorption of Cr (VI) on micro-and mesoporous rice husk-based active carbon. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 132-137.
- Jagtap, S., Yenkie, M. K., Das, S. & Rayalu, S. 2011. Synthesis and characterization of lanthanum impregnated chitosan flakes for fluoride removal in water. *Desalination*, 273, 267-275.
- Kaprara, E., Kazakis, N., Simeonidis, K., Coles, S., Zouboulis, A., Samaras, P., et al. 2015. Occurrence of Cr (VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 2-11.



- Kaur, R., Singh, J., Khare, R., Cameotra, S. S. & Ali, A. 2013. Batch sorption dynamics, kinetics and equilibrium studies of Cr (VI), Ni (II) and Cu (II) from aqueous phase using agricultural residues. *Applied Water Science*, 3, 207-218.
- Lapedes, D. N. 1974. *McGraw-Hill encyclopedia of environmental science*, McGraw-Hill Companies.
- Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R. M. & Mendoza-Barron, J. 1995. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, 64-67.
- Machovic, V., Mizera, J., Sykorova, I. & Borecká, L. 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals. *Acta Montana*, 117, 15-26.
- Meena, A. H. & Arai, Y. 2016. Effects of common groundwater ions on chromate removal by magnetite: Importance of chromate adsorption. *Geochemical Transactions*, 17, 1.
- Meenakshi, S., Sundaram, C. S. & Sukumar, R. 2008. Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 164-172.
- Mohan, D. & Pittman Jr, C. U. 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811.
- Mousavi, S. M., Niaei, A., Salari, D., Panahi, P. N. & Samandari, M. 2013. Modelling and optimization of Mn/activated carbon nanocatalysts for NO reduction: Comparison of RSM and ANN techniques. *Environmental Technology*, 34, 1377-1384.
- Palmer, C. D. & Puls, R. W. 1994. Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. *Chapter, 4*, 57-72.
- Park, D.-H., Yun, Y.-S., Lim, S.-R. & Park, J.-M. 2006. Kinetic analysis and mathematical modeling of Cr (VI) removal in a differential reactor packed with ecklonia biomass. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16, 1720-1727.
- Rengaraj, S., Moon, S.-H., Sivabalan, R., Arabindoo, B. & Murugesan, V. 2002. Agricultural solid waste for the removal of organics: Adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*, 22, 543-548.
- Şahin, Y. & Öztürk, A. 2005. Biosorption of chromium (VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Process Biochemistry*, 40, 1895-1901.
- Solé, M., Casas, J. M. & Lao, C. 2003. Removal of Zn from aqueous solutions by low-rank coal. *Water, Air, and Soil Pollution*, 144, 57-65.
- Sountharajah, D. P., Loganathan, P., Kandasamy, J. & Vigneswaran, S. 2015. Effects of humic acid and suspended solids on the removal of heavy metals from water by adsorption onto granular activated carbon. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 10475-10489.
- Talokar, A. 2011. Studies on removal of chromium from waste water by adsorption using low cost agricultural biomass as adsorbents. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 2, 452-456.
- Vagheti, J. C., Lima, E. C., Royer, B., Brasil, J. L., Da Cunha, B. M., Simon, N. M., et al. 2008. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr (VI) from aqueous solution—Kinetics and equilibrium study. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 67-76.

