

کاربرد کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت برای جذب کروم از محلول‌های آبی

حمیدرضا رفیعی، مهران شیروانی*⁺

گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، صندوق پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶، اصفهان، ایران

چکیده: استفاده از کامپوزیت‌های پلیمر-رس به عنوان جاذب در آلودگی‌زدایی آب‌های آلوده، به تازگی موضوع بسیاری از این پژوهش‌ها قرار گرفته است. در این پژوهش، کارایی کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت برای جذب کروم مورد بررسی قرار گرفت. رفتار جذبی کامپوزیت برای یون‌های کروم از محلول‌های آبی در شرایط گوناگون از جمله غلظت اولیه کروم (۵۰۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۱۴۴۰-۳۰ دقیقه) مطالعه شد. مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های تعادلی آزمایش‌ها داده شد که مدل لانگمویر داده‌های تعادلی را بهتر توصیف نمود ($R^2=0.994$). بیش‌ترین ظرفیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت برای جذب یون‌های کروم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، $29/55 \text{ mg/g}$ به دست آمد که بسیار بیش‌تر از مقدار آن برای بنتونیت طبیعی ($1/3 \text{ mg/g}$) بود. کارایی جذب کروم توسط کامپوزیت در غلظت اولیه 50 mg/L ، بیش از ۸۵٪ و در مدت زمان حدود ۳۰ دقیقه به دست آمد. سینتیک جذب به خوبی از مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تبعیت نمود. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت پتانسیل زیادی برای جذب یون‌های کروم از محلول‌های آبی دارا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب کروم؛ کامپوزیت پلیمر-رس؛ تصفیه آب؛ هم‌دما.

KEYWORDS: Chromium sorption; Polymer- clay composite; Water treatment; Isotherm.

مقدمه

در پسماندهای صنایع گوناگونی از جمله چرم‌سازی، آبکاری فلزها، فعالیت‌های معدنی، ذوب فلزها، باتری‌سازی، پالایش نفت، تولید آفت‌کش‌ها و صنایع عکاسی دیده می‌شود [۳-۵]. ظرفیت کروم از ۲- تا ۶+ متغیر می‌باشد. معمول‌ترین گونه‌های کروم در محیط‌های طبیعی، فرم سه‌ظرفیتی و شش‌ظرفیتی آن می‌باشند که یون شش‌ظرفیتی حدود ۱۰-۱۰۰ بار سمی‌تر از شکل سه‌ظرفیتی است [۵-۷]. در محیط‌های آبی، بسته به pH و غلظت کل،

در دهه‌های اخیر، آلودگی آب به دلیل ورود غیرقابل کنترل آلاینده‌های سمی مانند یون‌های فلزهای سنگین، علف‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها و رنگ‌ها به یک مشکل حیاتی تبدیل شده است [۱، ۲]. این آلاینده‌های سمی، به‌ویژه فلزهای سنگین، تهدید شدیدی برای تعادل اکولوژیکی و سلامت انسان محسوب می‌شوند [۱]. در میان فلزهای سنگین، کروم^(۱) (Cr)، یک یون به شدت مضر برای پستانداران و آبزیان حتی در غلظت‌های کم می‌باشد و

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: shirvani@cc.iut.ac.ir

(۱) Chromium

اصلاح رس‌ها ضروری می‌باشد. انتظار می‌رود پلیمرها به دلیل داشتن گروه‌های عامل گوناگون از جمله کربوکسیلیک اسید، هیدروکسیل، آمین، سولفونیک اسید و گروه‌های آمید، قابلیت خوبی برای جذب فلزهای سنگین و دیگر آلاینده‌ها داشته باشند [۲۳، ۲۴]. با وجود این، یکی از معایب بیشتر پلیمرها، پایداری مکانیکی ضعیف آن‌ها می‌باشد [۲۵]. ویژگی‌های مکانیکی این مواد را می‌توان با ترکیب کردن با موادی مانند رس‌ها که دارای ویژگی‌های مکانیکی خوبی هستند، بهبود بخشید [۲۵]. کانی‌های رس طبیعی را می‌توان با مواد پلیمری اصلاح کرد و به طور چشمگیری ظرفیت آن‌ها را برای جذب فلزهای سنگین افزایش داد. این نوع از جاذب‌ها به‌عنوان کامپوزیت پلیمر - رس نامیده می‌شوند [۲۶، ۲۷]. به عنوان نمونه، کامپوزیت‌های پلی‌وینیل-پیریدینیوم - بنتونیت و سیلیکا - پلی‌اکریل‌امید برای جذب کروم مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۵، ۱۶]. همچنین از کامپوزیت پلیمرهای طبیعی همچون سلولز^(۴) و کیتوزان^(۵) با رس برای جذب کروم استفاده شده است [۲۸، ۲۹]. لیو و همکاران^(۶) [۲۴] کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - آتاپولگیت (نوعی رس فیبری) را به عنوان جاذب یون‌های سرب به کار بردند. در این مطالعه، کامپوزیت بنتونیت با پلی‌اکریلیک اسید (PAA-Bentonite) که از پلیمرهای محلول در آب و دارای تعداد زیادی گروه عامل کربوکسیلیک اسید است، برای جذب کروم از محلول‌های آبی استفاده شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

پلی‌اکریلیک اسید (PAA) با وزن مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول ساخت شرکت آلدریچ (Aldrich) و سورفکتانت کاتیونی N - ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) با فرمول شیمیایی $(C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br)$ ساخت شرکت Merck با خلوص ۹۹ درصد مورد استفاده قرار گرفت. بنتونیت طبیعی مورد استفاده در این مطالعه از منطقه مهرگان، واقع در استان اصفهان تهیه شد و با اندازه ذره‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس^(۷) (XRD) بنتونیت، نشان داد که بخش غالب آن

کروم گونه‌های گوناگونی را تشکیل می‌دهد. در pH بیش‌تر از ۶، تنها یون CrO_4^{2-} در بازه‌ی گسترده‌ای از غلظت وجود دارد؛ در حالی که H_2CrO_4 در pH کم‌تر از ۱ غالب است، در حالی که $HCrO_4^-$ و $Cr_2O_7^{2-}$ گونه‌های غالب در مقدارهای pH بین ۱-۶ می‌باشند [۵، ۶]. قرارگرفتن زیاد در معرض کروم سبب ابتلا به سرطان دستگاه گوارش، ریه، آسیب به کبد، کلیه‌ها، سیستم عصبی، تهوع و استفراغ می‌شود [۳-۶]. بنابراین، حذف کروم از آب‌ها و پساب‌ها با استفاده از روش‌های مناسب، بسیار ضروری است.

روش‌های گسترده‌ای از جمله رسوب شیمیایی، تبادل یون، اسمز معکوس، الترافیلتراسیون^(۱) و جذب برای حذف کروم از محلول‌های آبی استفاده شده است [۵، ۶، ۸]. فرایند جذب، یکی از روش‌های اقتصادی و با کارایی زیاد برای تصفیه آب می‌باشد [۱]. به نظر می‌رسد که فرایند جذب در مقایسه با دیگر روش‌ها، از نظر کارایی و ظرفیت حذف یون‌های فلزهای سنگین در طیف گسترده‌ای از pH و در سطوح غلظت خیلی کم مناسب بوده و توانایی حذف فرم‌های پیچیده فلزها که به‌طور معمول به‌وسیله سایر روش‌ها امکان‌پذیر نیست را دارا می‌باشد [۹]. مواد سنتزی و طبیعی گوناگونی از جمله کانی‌های رسی طبیعی و اصلاح‌شده مانند بنتونیت، سپیولیت، پالیگورسکیت و کائولینیت [۱۰-۱۲]، هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه^(۳) [۱۳]، کیتوزان - مونت‌موریلونیت [۱۴]، سپیولیت اصلاح‌شده با نانو ذره‌های آهن صفر ظرفیتی [۱۵]، سورفکتانت - رس [۷]، کامپوزیت پلی‌وینیل‌پیریدینیوم^(۳) - بنتونیت [۱۶]، پلیمرها از جمله پلی‌اکریلیک اسید [۱۷، ۱۸] و پلی‌اکریل - آمید [۱۹] برای جذب کروم مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

کانی‌های رسی از جمله بنتونیت، به‌دلیل سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و در دسترس بودن در طبیعت، برای حذف فلزهای سنگین از آب‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۰، ۲۱]. با این وجود، این جاذب‌های طبیعی و قابل دسترس، ظرفیت جذب کم و فرایند سینتیکی کندی دارند [۱۶]. این کانی‌ها دارای بار ساختاری خالص منفی هستند، که به‌دلیل دافعه الکترواستاتیک، منجر به تمایل ناچیز یا نبود تمایل برای گونه‌های آنیونی مانند کروم می‌باشند و از این رو، آنیون‌ها آزادانه به محیط‌های آبی منتقل می‌شوند [۲۲]. بنابراین، به منظور جذب آنیون‌ها،

(۱) Ultrafiltration

(۲) Layered double hydroxides

(۳) Poly(4-vinylpyridine)

(۴) Cellulose

(۵) Chitosan

(۶) Liu et al.

(۷) X-ray diffraction

آزمایش‌های جذب کروم

جذب کروم به وسیله کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت با استفاده از روش ناپیوسته در محلول زمینه^(۵) ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید (CaCl₂) و pH طبیعی انجام گرفت. برای آزمایش‌های هم‌دمای ۰/۱ گرم جاذب در لوله‌های مخروطی از جنس پلی‌اتیلن توزین شد و سپس به هر کدام ۲۰ میلی‌لیتر محلول کروم با غلظت‌های گوناگون در دامنه ۵-۵۰۰ mg/L اضافه شد. سپس، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵°C و سرعت ثابت ۱۸۰ دور بر دقیقه هم‌زده شدند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ و بخش جامد از محلول جدا شد. غلظت کروم باقی‌مانده در محلول‌های رویی با استفاده از دستگاه جذب اتمی (PerkinElmer AAnalyst 200) تعیین شد.

مقدار کروم جذب شده (q_e) بر حسب mg/g و درصد جذب کروم به وسیله جاذب به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد.

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

$$\text{Sorption}(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آنها C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی کروم در محلول (mg/L)، V حجم محلول کروم (L) و m جرم جاذب (g) مورد استفاده می‌باشد.

مدل‌سازی جذب تعادلی

هم‌دمای^(۶) جذب تعادلی در طراحی سامانه‌های جذب مهم هستند. تعادل جذب کروم با جاذب می‌تواند توسط مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر توصیف شود. شکل غیرخطی هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب به صورت معادله‌های ۳ و ۴ می‌باشد [۴، ۳۰].

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

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

که در آن q_e مقدار کروم جذب شده توسط جاذب (mg/g)، q_m بیش‌ترین کروم جذب شده (mg/g) و K_L ثابت جذب لانگمویر (L/mg).

مونت‌موریلونیت است [۳۰]. ظرفیت تبادل کاتیونی^(۱) آن با استفاده از روش سدیم استات [۳۱]، ۶۶ سانتی‌مول بار مثبت بر کیلوگرم (cmol⁺/kg) تعیین شد. ترکیب شیمیایی بنتونیت مورد استفاده با استفاده از آنالیز فلورسانس پرتو ایکس^(۲) (بر حسب درصد وزنی اکسیدها) شامل؛ SiO₂ (۶۶/۳۷)، Al₂O₃ (۱۳/۲۴)، MgO (۲/۳۷)، Fe₂O₃ (۲/۰۴)، CaO (۱/۷۹)، Na₂O (۱/۶۹)، K₂O (۰/۵۱) و کاهش وزن در اثر احتراق (L.O.S) آن ۱۰/۸۳٪ به دست آمد. برای تهیه محلول اولیه کروم (۱۰۰۰ ppm)، از پتاسیم دی‌کرومات (K₂Cr₂O₇) استفاده شد و سپس برای آزمایش‌های هم‌دمای جذب، رقیق‌سازی (۵-۵۰۰ ppm) صورت گرفت.

آماده‌سازی کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت

برای ساخت کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت، ۱۰ گرم از رس اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل‌تری‌متیل آمونیوم برمید (CTA-Bentonite) معادل ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی بنتونیت در ۲۰۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با pH ۴ پراکنده و تا ۴ درجه سلسیوس سرد و به مدت ۱۰ دقیقه التراسون شد. سپس، ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۵٪ پلی‌اکریلیک اسید به آن افزوده و التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه در ۴ درجه سلسیوس ادامه یافت. نمونه پس از هم‌زدن به مدت ۳ ساعت در ۶۰ درجه سلسیوس سانتریفیوژ شد (۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه) و در ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک، آسیاب و از الک ۰/۰۵ میلی‌متر عبور داده شد.

مشخصه‌یابی

الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Philips PANalytical X'pert High Score diffractometer در بازه‌ی زاویه‌های تفرق (۲θ) ۴ تا ۴۰ درجه تهیه شد (40 kV, 40 mA, CuKα radiation). طیف‌های فروسرخ با تبدیل فوریه^(۳) (FT-IR) نمونه‌ها با استفاده از روش قرص‌های فشرده شده پتاسیم برمید (KBr) در بازه‌ی عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر توسط دستگاه JASCO FT-IR 460 Spectrometer در دمای اتاق ثبت شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از روش تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی^(۴) (VEGA/TESCAN model) از نمونه‌ها با پوشش طلا انجام گرفت.

(۱) Cation exchange capacity

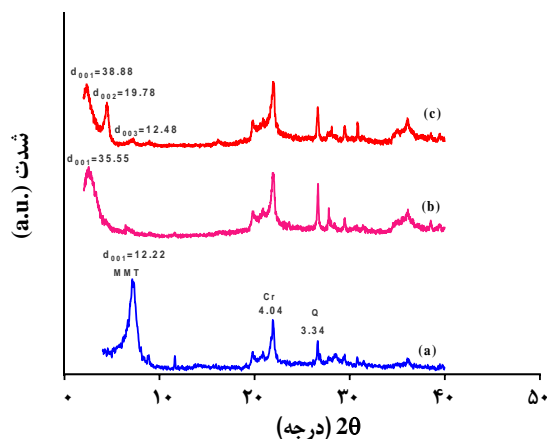
(۲) X-ray fluorescence

(۳) Fourier Transform Infrared Spectroscopy

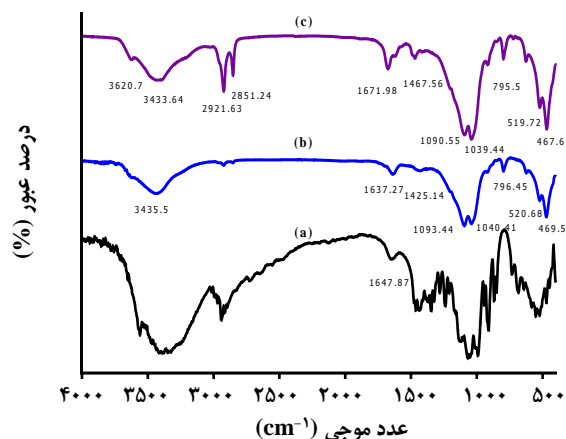
(۴) Scanning Electron Microscopy (SEM)

(۵) Background electrolyte

(۶) Isotherms



شکل ۲- الگوی XRD بنتونیت طبیعی (Bentonite)، بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت (CTA-Bentonite) و کامپوزیت پلی اکریلیک اسید - بنتونیت (PAA-Bentonite).



شکل ۱- طیف‌های فرسرخ پلی اکریلیک اسید (PAA)، بنتونیت (Bentonite) و کامپوزیت پلی اکریلیک اسید-بنتونیت (PAA-Bentonite).

مقارن و نامقارن گروه‌های CH_2 - زنجیرهای آلکیل سورفکتانت می‌باشد که نشان‌دهنده حضور سورفکتانت در سطوح و بین لایه‌های بنتونیت می‌باشد [۲۱، ۳۲]. وجود این باندها نشان می‌دهد مولکول‌های آبی CTAB در سطوح بنتونیت استقرار یافته‌اند و وارد شدن مولکول‌های سورفکتانت بین لایه‌های سیلیکاتی و تشکیل نانورس را تأیید می‌کند [۳۳، ۳۴]. در طیف فرسرخ پلی اکریلیک اسید، باند $\text{C}=\text{O}$ $1647/8 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به نوسان‌های کششی گروه $\text{C}=\text{O}$ (کربوکسیل) می‌باشد که پس از ترکیب با بنتونیت به عدد موج بالاتر ($1671/9 \text{ cm}^{-1}$) منتقل شده است که نشان‌دهنده برهمکنش موفق بین پلی اکریلیک اسید و بنتونیت می‌باشد [۳۴، ۳۵]. در طیف مربوط به بنتونیت، باندهای جذبی دیده شده در حدود $1040/4$ و $1093/4 \text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب نوسان‌های کئوردیناسیون $\text{Si}-\text{O}$ و کشش $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ در گروه‌های $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ورقه تتراهدرال را نشان می‌دهند. همچنین نوسان‌های خمشی $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ (اکتاهدرال) و $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ به ترتیب در باند جذبی $520/6$ و $469/5 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود [۳۶].

الگوی XRD بنتونیت طبیعی، بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت (CTA-Bentonite) و کامپوزیت پلی اکریلیک اسید - بنتونیت (PAA-Bentonite) در شکل ۲ نشان داده شده است. تغییر فاصله بین لایه‌های رس‌ها توسط روش XRD قابل تشخیص است. در الگوی XRD بنتونیت، پیک قوی رده اول (۰۰۱) مربوط به کانی مونت‌موریلونیت در زاویه تفرق (۲θ) برابر با $7/14$ دیده شد که معادل فاصله قاعده‌ای (d_{001}) $12/2$ آنگستروم (Å) می‌باشد. اصلاح بنتونیت با سورفکتانت

مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و بیانگر انرژی جذب می‌باشد و هر چه K_L بزرگتر باشد، این تمایل بیش‌تر است. K_F ثابت فروندلیچ و شاخصی از ظرفیت جذب می‌باشد. N (بدون واحد) نیز ثابت فروندلیچ بوده و نشان‌دهنده شدت جذب می‌باشد. ماهیت دلخواه جذب و ویژگی‌های ویژه هم‌دمای لانگمویر را می‌توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام عامل جداسازی یا پارامتر تعادلی (R_L) تشریح نمود [۳۰].

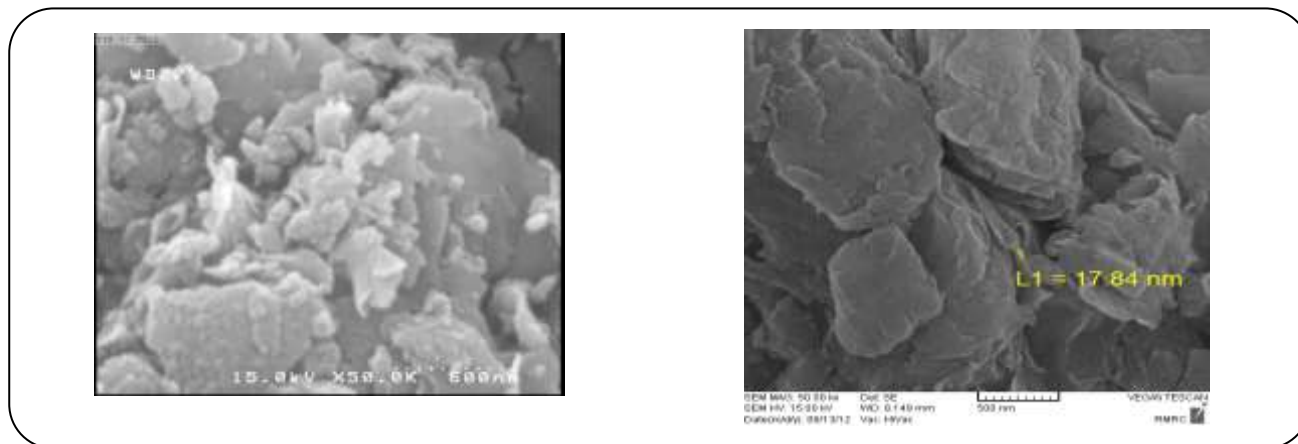
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

که در آن K_L ثابت تعادل مدل لانگمویر و C_0 غلظت اولیه یون‌های کروم می‌باشد. چنانچه مقادیر این پارامتر بین ۰ و ۱ باشد، فرایند جذب دلخواه می‌باشد [۳۰].

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های جاذب

گروه‌های عامل پلی اکریلیک اسید، بنتونیت و کامپوزیت پلی اکریلیک اسید- بنتونیت (PAA-Bentonite) با استفاده از روش طیف‌بینی فرسرخ شناسایی شد (شکل ۱). در مقایسه با بنتونیت طبیعی، برخی باندهای فرسرخ جدید در طیف مربوط به کامپوزیت (PAA-Bentonite)، نشان‌دهنده حضور گروه‌های آلکیل‌آمونوم و کربوکسیلیک اسید می‌باشد. باندهای جذبی در بازه‌ی 2851 و 2921 cm^{-1} به ترتیب مطابق با نوسان‌های



شکل ۳- تصویرهای SEM بنتونیت طبیعی و کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت.

در pH نهایی محلول‌ها (۶ - ۵/۳) می‌باشد [۲۲]. آنیون‌های HCrO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ گونه‌های غالب کروم در pH یاد شده بوده و دافعه الکترواستاتیک بین بارهای سطحی منفی بنتونیت و این گونه‌ها، مانع از جذب کروم می‌شود [۲۲، ۵].

اصلاح بنتونیت با پلی‌اکریلیک اسید، ظرفیت جذب آن را برای کروم به میزان چشمگیری افزایش داد. همچنین، با افزایش غلظت کروم، ظرفیت جذب کروم توسط جاذب هیبرید بیش‌تر شده (شکل ۴- الف) ولی درصد جذب یون‌های کروم کاهش یافت (شکل ۴- ب). با افزایش غلظت اولیه کروم از ۵ به ۵۰۰ mg/L، ظرفیت جذب کروم توسط کامپوزیت از ۰/۷ به ۲۹/۵ mg/g و ظرفیت جذب بنتونیت از ۰/۳ به ۱/۳ mg/g افزایش یافت. با افزایش غلظت اولیه یون‌های کروم، نیروی محرکه یون‌های کروم به سمت مکان‌های جذب فعال بیش‌تر شده و بنابراین مقدار جذب کروم در واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد [۴۰].

شکل ۵ هم‌دماهای فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شده بر داده‌های آزمایشی جذب کروم به‌وسیله کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت را نشان می‌دهد. پارامترهای هم‌دما و ضریب‌های تبیین به دست آمده از شکل غیرخطی این مدل‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. به‌دلیل جذب ناچیز کروم به‌وسیله بنتونیت، مدل‌های هم‌دما بر آن برازش داده نشد. با توجه به جدول ۱ دیده می‌شود که ضریب تبیین (R^2) مدل فروندلیچ، کمتر از مدل لانگمویر است، که نشان می‌دهد مدل فروندلیچ نمی‌تواند فرایند جذب کروم توسط کامپوزیت را به خوبی توصیف نماید. بیش‌ترین جذب کروم توسط بنتونیت طبیعی و کامپوزیت

و پلیمر منجر به تغییرهای چشمگیر در ساختار بنتونیت شده است. فاصله قاعده‌ای مونت‌موریلونیت پس از اصلاح با سورفکتانت و پلی‌اکریلیک اسید به ترتیب به ۳۵/۵ و ۳۸/۸ Å افزایش یافته است که نشان‌دهنده ورود سورفکتانت و پلیمر به فضاهای بین لایه‌ای مونت‌موریلونیت و تشکیل ساختار بین لایه‌ای^(۱) می‌باشد [۳۸، ۳۷، ۳۳]. کویونکو و همکاران^(۲) [۳۹] بنتونیت را با سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل‌تری متیل آمونیوم برومید اصلاح نمودند که منجر به افزایش فاصله قاعده‌ای رس از ۱۴/۹ آنگستروم به ۲۱/۹ آنگستروم شد.

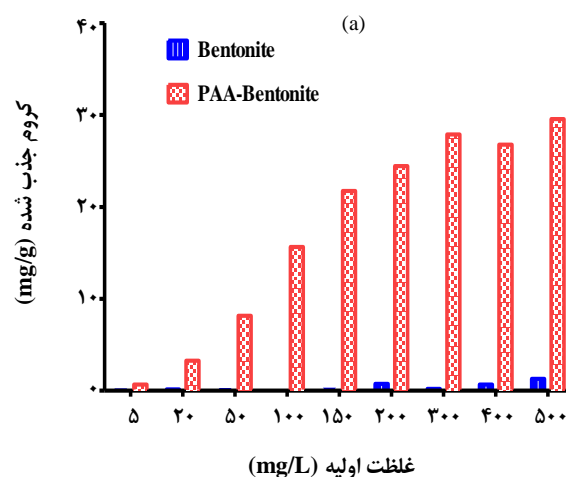
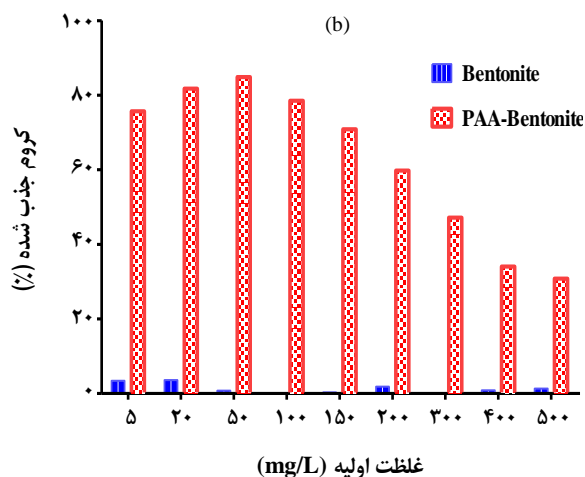
شکل ۳ تصویرهای SEM مربوط به بنتونیت طبیعی و کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که بنتونیت دارای مورفولوژی لایه‌ای بوده و ضخامت لایه‌ها در اندازه نانومتری می‌باشد.

هم‌دماهای جذب کروم

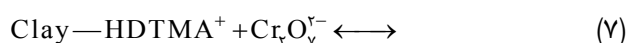
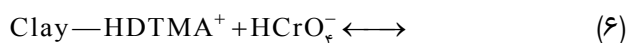
هم‌دماهای جذب، برای ارزیابی ظرفیت جذب جاذب و توزیع جذب‌شونده در سطح جاذب پس از برقراری تعادل مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸]. برای بررسی تأثیر غلظت اولیه کروم، آزمایش‌های جذب در دمای ۲۵°C و بازه‌ی غلظت ۵-۵۰۰ mg/L انجام شد. ظرفیت و درصد جذب یون‌های کروم به‌وسیله بنتونیت طبیعی و کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت به عنوان تابعی از غلظت اولیه در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، جذب کروم به‌وسیله بنتونیت طبیعی بسیار ناچیز می‌باشد و در عمل کروم توسط بنتونیت جذب نمی‌شود. این نتیجه به دلیل بار سطحی منفی بنتونیت و آنیونی بودن گونه‌های غالب کروم

(۱) Intercalate

(۲) Koyuncu et al.

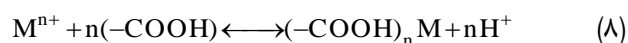


شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه کروم بر (a) ظرفیت جذب و (b) درصد جذب کروم بوسیله بنتونیت طبیعی و کامپوزیت پلی اکریلیک اسید-بنتونیت.

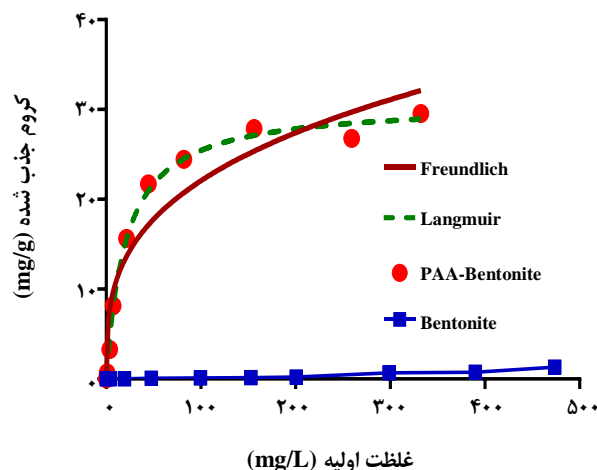


در مورد جذب کروم توسط کامپوزیت پلی اکریلیک اسید-بنتونیت نیز یکی از مکانیسم‌های اصلی ممکن است تشکیل CTMAHCrO_4 و $(\text{CTMA})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ باشد.

در pH اسیدی، یون‌های کروم شش ظرفیتی (Cr(VI)) پتانسیل رد اکس^(۲) (E^0) مثبت بسیار زیادی دارند و در حضور گروه‌های عامل الکترون‌دهنده اسیدی مانند کربوکسیل ($-\text{COOH}$) ناپایدار هستند و به کروم سه ظرفیتی (Cr(III)) تبدیل می‌شوند [۴۲، ۴۳]. در این مطالعه، pH محلول‌ها کمی اسیدی بود (۶-۵/۳)، در نتیجه، شاید تعدادی از یون‌های Cr(VI) در حضور گروه عامل کربوکسیل به Cr(III) تبدیل شده و به گروه عامل متصل شده‌اند [۴۲، ۱۹]. بنابراین، انتظار می‌رود که یک واکنش فیزیکی شیمیایی در طول جذب کروم مطابق واکنش زیر رخ داده باشد [۴۲].



که $-\text{COOH}$ گروه عامل موجود روی سطح کامپوزیت و n ضریب جزء واکنش، وابسته به حالت اکسایش یون‌های فلزی می‌باشد. M^{n+} و H^+ به ترتیب یون‌های Cr(III) و هیدروژن می‌باشند [۴۲].



شکل ۵- مدل‌های همدمای جذب فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شده بر داده‌های جذب کروم توسط کامپوزیت پلی اکریلیک اسید-بنتونیت.

در شرایط آزمایش به ترتیب ۱/۳ و ۲۹/۵۵ mg/g به دست آمد، که نشان‌دهنده ظرفیت جذب بسیار زیادتر کامپوزیت نسبت به بنتونیت طبیعی برای یون‌های کروم می‌باشد.

باجدا و همکاران^(۱) [۴۱] مکانیسم اصلی جذب کروم توسط مونت‌موریلونیت و کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA (هگزادسیل تری متیل آمونیوم) را تشکیل آلکیل آمونیوم کرومات و آلکیل آمونیوم دی کرومات به وسیله نیروی واندروالس طبق واکنش‌های (۶) و (۷) گزارش نمودند [۴۱، ۱۲].

(۱) Bajda et al.

(۲) Redox

جدول ۱- پارامترهای همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب کروم به‌وسیله کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بنتونیت.

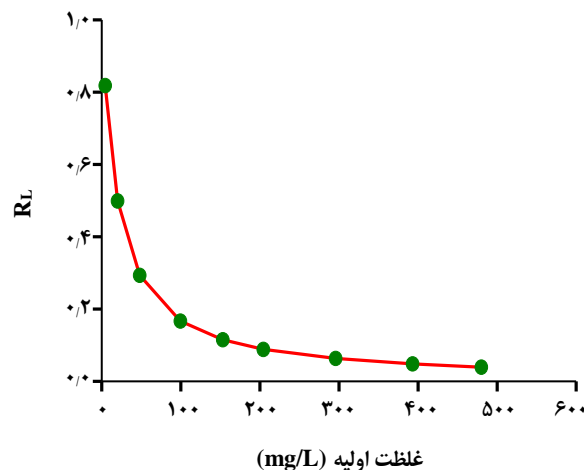
فروندلیچ			لانگمویر				جاذب	
R ^۲	N	K _F	R _L	R ^۲	K _L (L mg ⁻¹)	q _{max} ^{cal.} (mg g ⁻¹)		q _{max} ^{exp.} (mg g ⁻¹)
۰/۹۱۶	۰/۳۱۲	۵/۲۴	۰/۰۳۹-۰/۸۱۹	۰/۹۹۴	۰/۰۵	۳۰/۷۵	۲۹/۵۵	پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت
-	-	-	-	-	-	-	۱/۳	بنتونیت

جاذب‌های گوناگون را برای کروم که در مقاله‌ها گزارش شده است، نشان می‌دهد. دیده می‌شود که کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت ظرفیت جذب خوبی برای حذف کروم دارد می‌باشد. مقدار K_L مدل لانگمویر، ۰/۰۵ به‌دست آمد. مقدار ثابت N مدل فروندلیچ نیز کمتر از واحد به‌دست آمد که نشان‌دهنده جذب دلخواه کروم توسط کامپوزیت است [۳۰]. مقدارهای R_L به‌دست آمده (جدول ۱ و شکل ۶) برای جذب کروم به‌وسیله کامپوزیت بین ۰/۰۳۹-۰/۸۱۹ می‌باشد که نشان دهنده جذب دلخواه کروم به‌وسیله کامپوزیت می‌باشد [۳۰].

اثر زمان بر جذب کروم

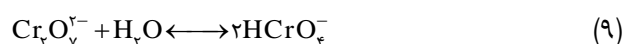
برای طراحی فن‌آوری‌های تصفیه آب کارآمد و اقتصادی، تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل ضروری است. شکل ۷ تأثیر زمان تماس را بر درصد جذب یون‌های کروم به‌وسیله کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت در غلظت اولیه ۵۰ mg/L کروم و فاصله زمانی ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه نشان می‌دهد. در ابتدای فرایند جذب به‌دلیل وجود مکان‌های کافی برای پیوند با کروم، سرعت جذب زیاد بوده و به تدریج با نزدیک شدن به تعادل، مکان‌های جذب اشباع‌شده و سرعت جذب کاهش می‌یابد. همچنین، جذب سریع در زمان‌های اولیه به‌دلیل نیروی محرکه زیاد اعمال شده توسط شیب غلظتی بیشتر است [۹]. با توجه به شکل ۶، جذب کروم توسط کامپوزیت بسیار سریع بوده و در حدود ۳۰ دقیقه بیش از ۸۵٪ کروم جذب و تعادل برقرار شد. /اولاد و همکاران^(۱) [۴۴] زمان تعادل جذب کروم توسط نانوکامپوزیت پلی‌انیلین/ آلجینات- مونت‌موریلونیت در غلظت ۵۰ mg/L را ۶۰ دقیقه گزارش نمودند.

پارامترهای سینتیکی برای جذب کروم به‌وسیله کامپوزیت توسط برازش داده‌های آزمایش با مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد [۵۶]. شکل غیرخطی مدل شبه مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود:

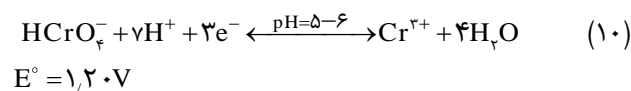


شکل ۶- تغییرهای فاکتور جداسازی با غلظت اولیه کروم.

هر چند که آنیون دی‌کرومات (Cr₂O₇^{۲-}) برای ساخت محلول‌های کروم استفاده شد، تحت شرایط معمول محیط (pH < ۶)، فرم غالب کروم شش‌ظرفیتی، HCrO₄⁻ می‌باشد که با واکنش هیدرولیز Cr₂O₇^{۲-} ایجاد می‌شود (معادله (۹)).



سطح کامپوزیت دارای گروه‌های عامل کربوکسیلیک اسید است که نقش الکترون دهنده را در محلول دارند. در نتیجه آنیون‌های کروم شش‌ظرفیتی به آسانی به کروم سه‌ظرفیتی کاهش می‌یابند [۴۳] (معادله (۱۰)).



بیش‌ترین جذب کروم توسط کامپوزیت از مدل لانگمویر، (q_{max}^{cal.}) ۳۰/۷۵ mg/g به‌دست آمد که بسیار نزدیک به مقدار واقعی آن می‌باشد و نشان دهنده دقت زیاد مدل لانگمویر (R^۲= ۰/۹۹۴) در تخمین جذب کروم می‌باشد. جدول ۲ ظرفیت جذب

(1) Olad et al.

جدول ۲- مقایسه بیشترین جذب کروم به وسیله برخی جاذب‌های گزارش شده در مقاله‌ها.

منبع	q_{max} (mg/g)	جاذب
[۴۵]	۲۳/۶۹	مونت‌موریلونیت اصلاح شده با دودسیل آمین
[۴۶]	۱۸/۰۵	مونت‌موریلونیت اصلاح شده با ستیل پیریدینیوم برمید
[۴۷]	۶/۹	نانولوله‌های هالوسیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید
[۴۸]	۲۷/۸	کائولینیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید
[۴۹]	۲۱/۵۷	گرافن اصلاح شده با ستیل تری متیل آمونیوم برمید
[۵۰]	۱۲/۴۳	نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با پلی‌اکریلیک اسید
[۵۱]	۳/۵۶	نانوذرات مگنتیت
[۵۲]	۶/۸	نانوالیاف آلومینا
[۵۳]	۱۰/۰۱	دولومیت
[۵۴]	۴۱/۶۷	کامپوزیت کیتوزان - مونت‌موریلونیت
[۵۵]	۱۷/۰۳	خاک دیاتومه‌ای اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید
مطالعه حاضر	۲۹/۵	کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بنتونیت

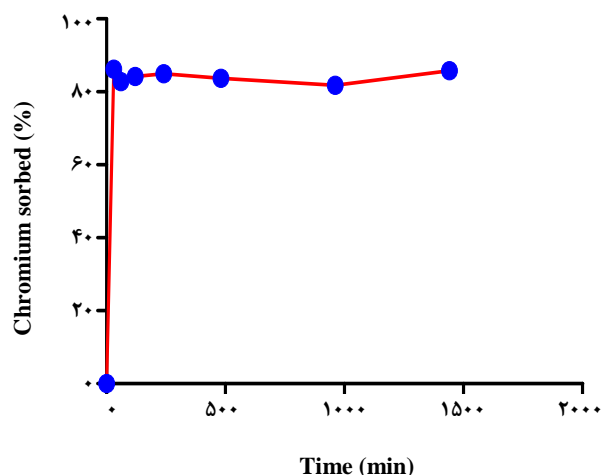
$$q_t = \frac{k_p q_e^2 t}{1 + k_p q_e t} \quad (12)$$

در این معادله k_p (g/mg min) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم می‌باشد.

شکل ۸ مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش داده شده بر داده‌های جذب کروم به وسیله کامپوزیت را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده به وسیله برازش شکل غیرخطی این مدل‌ها نیز در جدول ۳ خلاصه شده است. همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود، هر دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به خوبی داده‌های تجربی سینتیک جذب کروم به وسیله کامپوزیت را توصیف نموده‌اند ($R^2 > 0.99$) و مقادیرهای q_e به دست آمده از هر دو مدل نزدیک به مقادیرهای تجربی کروم جذب شده (q_e^{exp}) به وسیله کامپوزیت است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت برای حذف کروم از محلول‌های آبی استفاده شد. بیشترین ظرفیت جذب یون‌های کروم به وسیله کامپوزیت (۲۹/۵۵ mg/g) به طور چشمگیری بیش‌تر از بنتونیت طبیعی (۱/۳ mg/g) بود.



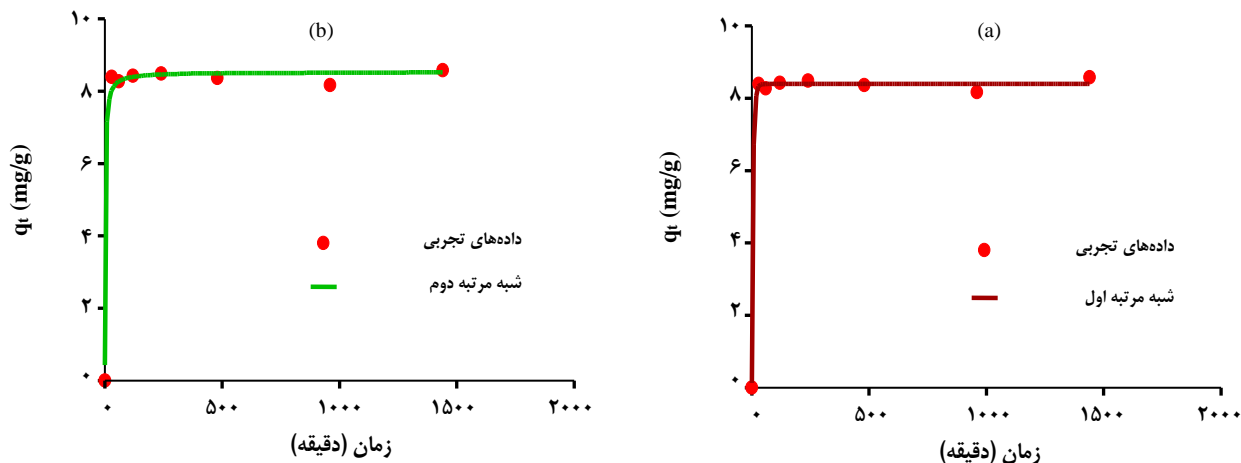
شکل ۷ - تأثیر زمان تماس بر جذب کروم توسط کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بنتونیت.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

که در آن q_t و q_e به ترتیب مقدار یون‌های کروم جذب شده در زمان t (min) و در حالت تعادل و k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول می‌باشند. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به صورت زیر بیان می‌شود:

جدول ۳- پارامترهای آماری مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب کروم به وسیله کامپوزیت.

شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			جذب در حالت تعادل
R^2	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	q_e^{exp}
۰/۹۹۴	۰/۰۶۲	۸/۵۲	۰/۹۹۷	۰/۱۶۵	۸/۴۱	۸/۵۸



شکل ۸ - مدل‌های سینتیک (a) شبه مرتبه اول و (b) شبه مرتبه دوم جذب کروم به وسیله کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر (۱/۱ گرم جاذب و دمای ۲۵ درجه سلسیوس).

شبه مرتبه دوم برازش دادند که نشان می‌دهد جذب شیمیایی ممکن است در فرایند جذب درگیر باشد. بنابراین، کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید - بنتونیت می‌تواند به عنوان یک جاذب با کارایی زیاد برای جذب یون‌های کروم مورد استفاده قرار گیرد.

آزمایش‌های جذب در حالت بسته با متغیرهایی مانند زمان تماس و غلظت اولیه محلول کروم مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه کروم، مقدار کروم جذب شده افزایش یافت و زمان برقراری تعادل حدود ۳۰ دقیقه به دست آمد. داده‌های تعادلی به خوبی با مدل لانگمویر برازش یافت. داده‌های سینتیک به خوبی با مدل‌های شبه مرتبه اول و

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۳۱

مراجع

- [1] Olanipekun O., Oyefusi A., Neelgundand G.M., Oki A., *Synthesis and Characterization of Reduced Graphite Oxide-Polymer Composites and Their Application in Adsorption of Lead*, *Spectrochim, Acta part A*, **149**(5): 991-996 (2015).
- [2] Shi Z., Zou P., Guo M., Yao S., *Adsorption Equilibrium and Kinetics of Lead Ion onto Synthetic Ferrihydrites*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE)*, **34**(3): 25-30 (2015).
- [3] Kara A., Demirbel E., Tekin N., Osman B., Besirli N., *Magnetic Vinylphenylboronic Acid Microparticles for Cr(VI) Adsorption: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies*, *J. Hazard. Mater.*, **286**(9): 612-623 (2014).

- [4] Min G., Sun S., Zheng Z., Tang H., Sheng J., Zhu J., Liu X., [Adsorption of Cr\(VI\) and Cu\(II\) by AlPO₄ Modified Biosynthetic Schwertmannite](#), *Appl. Surf. Sci.*, **356**: 986–997 (2014).
- [5] Polowczyk I., Urbano B.F., Rivas B.L., Bryjak M., Kabay N., [Equilibrium and Kinetic Study of Chromium Sorption on Resins with Quaternary Ammonium and N-methyl-D-glucamine Groups](#), *Chem. Eng. J.*, **284**: 395–404, (2016).
- [6] AL-Othman Z.A., Ali R., Naushad M., [Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Medium by Activated Carbon Prepared from Peanut Shell: Adsorption Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies](#), *Chem. Eng. J.*, **184**: 238–247 (2012).
- [7] Dultz S., An J., Riebe B., [Organic Cation Exchanged Montmorillonite and Vermiculite as Adsorbents for Cr\(VI\): Effect of Layer Charge on Adsorption Properties](#), *Appl. Clay Sci.*, **67–68**: 125–133 (2012).
- [8] Hongbo X., Dan-dan L., Lu H., Na Liu., Guiling Ning., [Adsorption of Copper\(II\) from an Wastewater Effluent of Electroplating Industry by Poly\(ethyleneimine\)-Functionalized Silica](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34**(2): 73-81 (2015).
- [9] Mthombeni N.H., Onyango M. S., Aoyi O., [Adsorption of Hexavalent Chromium Onto Magnetic Natural Zeolite-Polymer Composite](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **50**: 242–251 (2015).
- [10] Li Z., Willms C.A., Kniola K., [Removal of Anionic Contaminants Using Surfactant Modified Palygorskite and Sepiolite](#), *Clays Clay Miner.*, **51**: 445–451 (2003).
- [11] Li Z., Bowman R.S., [Retention of Inorganic Oxyanions by Organo-Kaolinite](#). *Water Res.*, **35**: 3771–3776 (2001).
- [12] Majdan M., Maryuk O., Gładysz-Płaska A., Pikus S., Kwiatkowski R., [Spectral Characteristics of the Bentonite Loaded with Benzyldimethyloctadecylammonium Chloride, Hexadecyltrimethylammonium Bromide and Dimethyldioctadecylammonium Bromide](#), *J. Mol. Struct.*, **874**: 101–107 (2008).
- [13] Wang W., Zhou J., Achari G., Yu J., Cai W., [Cr\(VI\) Removal from Aqueous Solutions by Hydrothermal Synthetic Layered Double Hydroxides: Adsorption Performance, Coexisting Anions and Regeneration Studies](#), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **457**: 33–40 (2014).
- [14] Pandey S., Mishra S.B., [Organic–Inorganic Hybrid of Chitosan/Organoclaybionanocomposites for Hexavalent Chromium Uptake](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **361**: 509–520 (2011).
- [15] Fu R., Yang Y., Xu Z., Zhang X., Guo X., Bi D., [The Removal of Chromium \(VI\) and Lead \(II\) from Groundwater Using Sepiolite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron \(S-NZVI\)](#), *Chemosphere*, **138**: 726–734 (2015).
- [16] Mansria A., Benabadji K.I., Desbrières J., François J., [Chromium Removal Using Modified Poly\(4-vinylpyridinium\) Bentonite Salts](#), *Desalination*, **245**: 95–107 (2009).
- [17] Heitz C., Binana W., Francois J., Biver C., [Absorption and Desorption of Chromium Ions by Poly\(acrylic acid\) Gels](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**: 455–466 (1999).

- [18] Zhang S., Shu X., Zhou Y., Huang L., Hua D., [Highly Efficient Removal of Uranium \(VI\) from Aqueous Solutions using Poly\(acrylic acid\)-Functionalized Microspheres](#), *Chem. Eng. J.*, **253**: 55-62 (2014).
- [19] Wisniewska M., Chibowski S., Urban T., [Impact of Polyacrylamide with Different Contents of Carboxyl Groups on the Chromium \(III\) Oxide Adsorption Properties in Aqueous Solution](#), *J. Hazard. Mater.*, **283**: 815-823 (2015).
- [20] Gładysz-Płaska A., Majdan M., Pikus S., Sternik D., [Simultaneous Adsorption of Chromium\(VI\) and Phenol on Natural Red Clay Modified by HDTMA](#), *Chem. Eng. J.*, **179**: 140-150 (2012).
- [21] Hu B., Luo H., [Adsorption of Hexavalent Chromium Onto Montmorillonite Modified with Hydroxyaluminum and Cetyltrimethylammonium Bromide](#), *Appl. Surf. Sci.*, **257**: 769-775 (2010).
- [22] Marjanovic V., Lazarevic S., Jankovic- Castvan I., Potkonjak B., Janackovi Đ., Petrovic R., [Chromium \(VI\) Removal from Aqueous Solutions Using Mercaptosilane Functionalized Sepiolites](#), *Chem. Eng. J.*, **166**: 198-206 (2011).
- [23] Beisebekov M.M., Serikpayeva S.B., Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A., Kosmella S., Koetz J., [Interactions of Bentonite Clay in Composite Gels of Non-Ionic Polymers with Cationic Surfactants and Heavy Metal Ions](#), *Colloid Polym. Sci.*, **293**: 633-639 (2015).
- [24] Liu P., Jiang L., Zhu L., Wang A., [Novel Approach for Attapulgite/poly\(acrylic acid\) \(ATP/PAA\) Nanocompositemicrogels as Selective Adsorbent for Pb\(II\) Ion](#), *React. Funct. Polym.*, **74**: 72-80 (2014).
- [25] Karimi M., Shojaei A., Nematollahzadeh A., Abdekhodaie M. J., [Column Study of Cr \(VI\) Adsorption Onto Modified Silica-Polyacrylamide Microspheres Composite](#), *Chem. Eng. J.*, **210**: 280-288 (2012).
- [26] Sölenera M., Tunalib S., Özcanc A.S., Özcanc A., Gedikbey T., [Adsorption Characteristics of Lead\(II\) Ions Onto the Clay/poly\(methoxyethyl\)acrylamide \(PMEA\) Composite from Aqueous Solutions](#), *Desalination*, **223**: 308-322 (2008).
- [27] Unuabonah E.I., Taubert A., [Clay-Polymer Nanocomposites \(CPNs\): Adsorbents of the Future for Water Treatment](#), *Appl. Clay Sci.*, **99**: 83-92 (2014).
- [28] Kumar A.S.K., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N., [Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent Toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**: 58-69 (2012).
- [29] Chen D., Li W., Wu Y., Zhu Q., Lu Z., Du G., [Preparation and Characterization of Chitosan/montmorillonite Magnetic Microspheres and Its Application for the Removal of Cr \(VI\)](#), *Chem. Eng. J.*, **221**: 8-15 (2013).

- [30] Shirvani M., Rafiei H.R., Bakhtiary S., Azimzadeh B., Amani S., [Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies on Nickel Removal from Aqueous Solutions Using Ca-bentonite](#), *Desalin. Water Treat.*, **54**: 464-472 (2014).
- [31] Rhoades J.W., In: C.A. Page, “[Methods of Soil Analysis](#)”, ASA Press, Madison, WI, USA, pp. 149–158 (1986).
- [32] Fatimah I., Huda T., [Preparation of Cetyltrimethylammonium Intercalated Indonesian Montmorillonite for Adsorption of Toluene](#), *Appl. Clay Sci.*, **74**: 115–120 (2013).
- [33] Wang L., Wang A., [Adsorption Properties of Congo Red from Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Montmorillonite](#), *J. Hazard. Mater.*, **160**: 173–180 (2008).
- [34] Mahmoud M.E., Osman M.M., Ahmed S.B., Abdel-Fattah T.M., [Improved Adsorptive Removal of Cadmium from Water by Hybrid Chemically and Biologically Carbonaceous Sorbents](#), *Chem. Eng. J.*, **175**: 84–94 (2011).
- [35] Nestic A.R., Velickovic S.J., Antonovic D.G., [Characterization of Chitosan/Montmorillonite Membranes as Adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye](#), *J. Hazard. Mater.*, **209–210**: 256–263 (2012).
- [36] Özcan A.S., Gök O., Özcan A., [Adsorption of Lead\(II\) Ions Onto 8-Hydroxy Quinoline Immobilized Bentonite](#), *J. Hazard. Mater.*, **161**: 499–509 (2009).
- [37] Tran N.H., Dennis G.R., Milev A.S., Kannangara G.S.K., Wilson M.A., Lamb R.N., [Interactions of Sodium Montmorillonite with Poly\(acrylic acid\)](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **290**: 392–396 (2005).
- [38] Zhang J., Yuan K., Wang Y., Gu S., Zhang S., [Preparation and properties of polyacrylate/Bentonite Superabsorbent Hybrid via Intercalated Polymerization](#), *Mater. Lett.*, **61**: 316–320 (2007).
- [39] Koyuncu H., Yıldız N., Salgın U., Köroğlu F., Calımlı A., [Adsorption of o-, m- and p-Nitrophenols Onto Organically Modified Bentonites](#), *J. Hazard. Mater.*, **185**: 1332–1339 (2011).
- [40] Humelnicu D., Dinu M.V., Dragan E.S., [Adsorption Characteristics of UO₂²⁺ and Th⁴⁺ Ions from Simulated Radioactive Solutions Onto Chitosan/Clinoptilolite Sorbents](#), *J. Hazard. Mater.*, **185**: 447–455 (2011).
- [41] Bajda T., Kłapyta Z., [Adsorption of Chromate from Aqueous Solutions by HDTMA-Modified Clinoptilolite, Glauconite and Montmorillonite](#), *Appl. Clay Sci.*, **86**: 169–173 (2013).
- [42] Babel S., Kurniawan T. A., [Cr\(VI\) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan](#), *Chemosphere*, **54**: 951–967 (2004).
- [43] Bhaumik M., Choi H.J., Seopela M.P., McCrindle R.I., Maity A., [Highly Effective Removal of Toxic Cr\(VI\) from Wastewater Using Sulfuric Acid-Modified Avocado Seed](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**: 1214–1224 (2014).

- [44] Olad A., FarshiAzhar F., [A Study on the Adsorption of Chromium \(VI\) from Aqueous Solutions on the Alginate-Montmorillonite/Polyaniline Nanocomposite](#), *Desalin. Water Treat.*, (2013).
- [45] Kumar A. S. K., Ramachandran R., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N., [Potential application of Dodecylamine Modified Sodium Montmorillonite as an Effective Adsorbent for Hexavalent Chromium](#), *Chem. Eng. J.*, **211–212**: 396–405 (2012).
- [46] Brum M.C., Capitaneo J.L., Oliveira J.F., [Removal of Hexavalent Chromium from Water by Adsorption Onto Surfactant Modified Montmorillonite](#). *Mine. Eng.*, **23**: 270–272 (2010).
- [47] Jinhua W., Xiang Z., Bing Z., Yafei Z., Rui Z., Jindun L., Rongfeng C., [Rapid Adsorption of Cr \(VI\) on Modified Halloysite Nanotubes](#), *Desalination*, **259**: 22–28 (2010).
- [48] Jin X., Jiang M., Du J., Chen Z., [Removal of Cr\(VI\) from Aqueous Solution by Surfactant-Modified Kaolinite](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, (2013).
- [49] Wu Y., Luo H., Wang H., Wang C., Zhang J., Zhang Z., [Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Graphene Modified with Cetyltrimethylammonium Bromide](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **394**: 183–191 (2013).
- [50] Huang S., Chen D., [Rapid Removal of Heavy Metal Cations and Anions from Aqueous Solutions by an Amino-Functionalized Magnetic Nano-Adsorbent](#), *J. Hazard. Mater.*, **163**: 174–179 (2009).
- [51] Sharma Y.C., Srivastava V., [Comparative Studies of Removal of Cr\(VI\) and Ni\(II\) from Aqueous Solutions by Magnetic Nanoparticles](#), *J. Chem. Eng. Data*, **56**: 819–825 (2011).
- [52] Mahapatra A., Mishra B.G., Hota, G., [Studies on Electrospun Alumina Nanofibers for the Removal of Chromium\(VI\) and Fluoride Toxic Ions from an Aqueous System](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**: 1554–1561 (2013).
- [53] Albadarin A.B., Mangwandi C., Al-Muhtaseb A.H., [Kinetic and Thermodynamics of Chromium Ions Adsorption Onto Low-Cost Dolomite Adsorbent](#), *Chem. Eng. J.*, **179**: 193–202 (2012).
- [54] Wan Ngah W.S., Teong, L.C., Hanafiah M.A.K.M., [Adsorption of Dyes and Heavy Metal Ions by Chitosan Composites: A Review](#), *Carbohydr. Polym.*, **83**: 1446–1456 (2011).
- [55] Abu-Zurayk R.A., Al Bakain R.Z., Hamadneh I., Al-Dujaili A.H., [Adsorption of Pb\(II\), Cr\(III\) and Cr\(VI\) from Aqueous Solution by Surfactant-Modified Diatomaceous Earth: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies](#), *Int. J. Miner. Process.*, **140**: 79–87 (2015).
- [56] Boroumand Jazi M., Arshadi M., Amiri M.J., Gil A., [Kinetic and Thermodynamic Investigations of Pb\(II\) and Cd\(II\) Adsorption on Nanoscale Organo-Functionalized SiO₂-Al₂O₃](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **422**: 16–24 (2014).