



ارزیابی عملکرد رزین نانو ذرات آهن (لیواتیت FO36) در کاهش کروم شش ظرفیتی از محیط مایی

لیدا رفعتی^۱ (M.Sc.)، علیرضا عسگری^۲ (M.Sc.)، امیرحسین محوی^{۱*} (Ph.D.)

۱- دانشگاه علوم پزشکی تهران- دانشکده بهداشت- گروه مهندسی بهداشت محیط، ۲- دانشگاه علوم پزشکی شاهرود - گروه بهداشت محیط.

تاریخ دریافت: ۸۸/۲/۲۹، تاریخ پذیرش: ۸۸/۴/۲۸

چکیده

مقدمه: کروم شش ظرفیتی را می‌توان به روش‌های مختلفی از محیط‌های مایی حذف کرد اما غالب این روش‌ها هزینه‌بر می‌باشند. در این مطالعه از رزین تبادل‌کننده لیواتیت FO36 به عنوان یک روش جدید برای حذف کروم استفاده شده است.

مواد و روش‌ها: حذف یون کروم شش ظرفیتی از محیط‌های مایی با رزین تبادل‌کننده لیواتیت FO36 در وضعیت‌های مختلف از جمله اثر میزان ماده جاذب، غلظت کروم اولیه، زمان تماس و pH در فاز ناپیوسته مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. ثابت تعادل که به ظرفیت تبادل یون بستگی دارد توسط ایزوترم جذب لانگمیر به دست آمد. نتایج: در پروسه تبادل‌کننده ناپیوسته، زمان تعادل بعد از ۹۰ دقیقه تماس حاصل گردید و میزان حداکثر حذف کروم شش ظرفیتی، در میزان pH ۵ تا ۸ برای غلظت کروم شش ظرفیتی، ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر، به دست آمد. لیواتیت FO36 قدرت باند شدن بالایی دارد و میزان حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده ۰/۲۹ میلی مول از کروم شش ظرفیتی برای FO36 در pH = ۶ به دست آمد و اثر تبادل‌کنندگی کروم شش ظرفیتی بر روی رزین تبادل‌کننده کاتیونی از معادله واکنش درجه اول پیروی کرد. نتیجه‌گیری: بنابراین بر اساس یافته‌های این مطالعه چنین می‌توان گفت که رزین لیواتیت FO36 می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب با توجه با قابل احیاء بودن آن برای کاهش میزان کروم شش ظرفیتی از محیط‌های مایی در مناطق آلوده کشور و به خصوص خراسان جنوبی که داری مشکل حضور کروم در آب آشامیدنی می‌باشد، به کار رود. **واژه‌های کلیدی:** محیط مایی، کروم شش ظرفیتی، لیواتیت FO36، ایزوترم جذب.

Original Article

Knowledge & Health 2009;4(1):30-35

Evaluating the Performance of Iron Nano Particle Resin (Liwatit FO36) in Removing Cr (VI) from Aqueous Solutions

Lida Rafati¹, Ali-Reza Asgari², Amir-Hossein Mahvi^{1*}

1- Dept. of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. 2- Dept. of Environmental Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran.

Abstract:

Introduction: Chromium (VI) can be removed from aqueous solutions using different but expensive methods. In this study, a new method using Liwatit exchange resin was developed to remove chromium (VI).

Methods: Removing the chromium (VI) ion from the aqueous solution was studied via considering the effect of absorbent, initial chromium concentration, contact time and pH in batch phase. Equilibrium constant which depends on the capacity of change was calculated using Langmuir adsorption isotherm.

Results: The Batch ion-exchange process was relatively fast, and it reached equilibrium after about 90 minutes of contact. The ion-exchange process, which is pH dependent show maximum removal of Cr(VI) in the pH range 5.0-8.0 for an initial Cr(VI) concentration of 0.5 mg L⁻¹. Liwatit FO 36 shows high bonding constant. The equilibrium related to its ion-exchange capacity and the amount of the ion exchange was obtained by using the plots of the Langmuir adsorption isotherm. It was observed that the maximum ion-exchange capacity of 0.29 mmol of Cr (VI)/g for Liwatit FO 36 was achieved at optimum pH value of 6.0. The ion exchange of Cr (VI) on this cation-exchange resin followed first-order reversible kinetics.

Conclusion: According to the results, because of its regeneration characteristic, Liwatit FO36 resin can be used as a convenient optimum to reduce the level of Cr(VI) from the aqueous solutions in the contaminated places throughout the country, particularly South Khorasan province, where the problem of chromium in fresh water is ubiquitous.

Keywords: Aqueous solutions, Chromium (VI), Liwatit FO36, Adsorption isotherms.

Received: 19 May 2009

Accepted: 19 July 2009

*Corresponding author: A.H. Mahvi, Email: ahmahvi@yahoo.com

مقدمه

عناصر سنگین از جمله کروم، جیوه، سرب، کادمیم و ... مهم‌ترین خطر برای انسان و حیوانات محسوب می‌شوند. این عناصر از طریق آب آشامیدنی یک تهدید برای سلامتی انسان هستند. عناصر سنگین از طریق دو منشأ طبیعی (فرسایش) و منشأ انسان ساخت (معادن و آلوده کردن آب‌های زیرزمینی) وارد محیط زیست می‌شوند. در آب‌های طبیعی یون‌های کروم به‌طور عمده به صورت کرومات و کمپلکس‌های کاتیونی هیدروکسید هستند. حداکثر میزان مجاز کروم شش ظرفیتی در آب‌های آشامیدنی ۰/۰۵ ppm می‌باشد (۱، ۲ و ۳). روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین محلول در پساب‌های صنعتی شامل روش‌های بیولوژیکی و شیمیایی از جمله کوآگولاسیون، ترکیب شیمیایی، استخراج حلال، الکترولیز، الکتروفیلتراسیون، جداکننده‌های غشایی و جذب الکترودیالیز وجود دارد (۴). عملکردهای جذب، شامل جذب و تبادل یون، به‌طور بالقوه برای محیط‌های مایه کاربرد دارند (۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰). در بین تکنیک‌های مختلف، جذب از مهم‌ترین تکنیک‌های نوید بخش برای حذف و از بین بردن کروم شش ظرفیتی از محیط‌های مایه و به‌خصوص آب آشامیدنی است. از تبادل یون و روش جذب در حذف آلودگی‌های عناصر سنگین استفاده می‌شود. امروزه رزین‌های شلاتینگ روند رو به افزایش دارند و ظرفیت‌های بالای جذب بدلیل پایداری و انتخابی بودن از آن‌ها در حذف عناصر سنگین استفاده می‌گردد. نتایج بسیار خوبی برای جذب و جداسازی کروم شش ظرفیتی با استفاده از کمپلکس‌های شلاتینگ وجود دارد. این رزین‌ها ساختار پلیمری دارند و با گروه‌های عمل‌کننده که قدرت انتخاب یون‌ها را دارند کمپلکس تشکیل می‌دهند (۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵). این عملکرد ترکیبی از دو علم هیدرومتالورژی و شیمی تجزیه است. در این تحقیق، وضعیت‌های مختلف لیواتیت Fe_3O_4 (با مشخصات ارایه شده در جدول ۱) را که دارای ذرات نانو است و به‌عنوان جاذبی برای حذف کروم از محیط مایه می‌باشد را با استفاده از تکنیک ناپوسته بررسی کرده‌ایم، سپس از تکنیک اسپکتروفتومتریک، غلظت کروم شش ظرفیتی را با استفاده از over-3-chrom تعیین کردیم.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی لیواتیت FO 36

ضریب یکنواختی	۱/۱
دانسیته	۱/۲۵ g/ml
دانسیته حجمی	۰/۷۶۵ g/L
pH فعالیت	۴-۱۴
pH بهینه راهبری	۴-۱۱
گستره دمایی فعالیت	۴۰ تا ۲۰- درجه سانتی‌گراد
حداکثر مدت زمان نگهداری در انبار	۲ سال
ظرفیت کل جذب	$\geq 40 \text{ min.g/L}$
نحوه احیاء	NaOH+NaCl (نسبت ۱ به ۱)

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از رزین لیواتیت Fe_3O_4 استفاده شد و تغییر pH زمان ماند و ایزوترم جذب بر میزان حذف کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه محلول کروم شش ظرفیتی طبق کتاب استاندارد متد از نمک کاملاً محلول دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) به‌صورت روزانه و با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده گردید. محلول‌های کروم تهیه شده در غلظت‌های مشخص در ظروف یک لیتری تهیه شد و سپس مقدار مشخص از جاذب با توجه به نسبت جاذب به آلاینده (R) در محیط ناپوسته (Batch) بررسی گردید. Rهای مورد مطالعه عبارتند از ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰ و سپس با استفاده از دستگاه شیکر اختلاط در نمونه‌های حاوی جاذب و محلول کرومات انجام شد و سرعت همزن ۳۹۸ دور در دقیقه تنظیم گردید. همچنین pH اولیه کلیه محلول‌های تهیه شده حدود ۷ تنظیم شد و پس از تنظیم pH و شروع اختلاط اقدام به نمونه‌برداری در طی زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه شد و نمونه‌ها بلافاصله از لحاظ میزان یون کروم باقی‌مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Hach-longDR-5000 مورد سنجش قرار گرفتند. پس از این مرحله اقدام به تعیین R بهینه با توجه به این نکته که هدف رساندن میزان کروم به مقدار استاندارد ۰/۰۵ mg/L می‌باشد، گردید و بنابراین Rی به‌عنوان بهینه انتخاب گردید که میزان کرومات باقی‌مانده در آن نسبت جاذب به آلاینده حدود استاندارد و کم‌تر بود. پس از این مرحله و تعیین R بهینه و مشخص نمودن زمان تماس مناسب اقدام به بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف گردید، pHهای مورد مطالعه عبارت بودند از ۵ تا ۸ و با HCL نرمال و NaOH تنظیم گردید و توسط pH سنج Metrohm مدل E520 اندازه‌گیری شدند. سپس به بررسی تبعیت فرآیند تبادل یون از مدل ایزوترم لانگموئر گردید در این مرحله دمای آزمایشات با استفاده از یک حمام بن ماری بزرگ حدود $25 \pm 0.1^\circ C$ تنظیم گردید و یک نمونه نیز به‌عنوان شاهد در نظر گرفته شد. pH مورد استفاده در بررسی ایزوترم جذب pH بهینه و زمان تماس نیز همان زمان به‌دست آمده بهینه در R بهینه و برای مشخص نمودن ظرفیت کروم شش ظرفیتی جذب شده (mg/g) از رابطه $(C_0 - C_e) \times V$ تقسیم بر M برابر است با qe استفاده شد. هم‌چنین برای تعیین R بهینه از رابطه $100 \times (Ca/C_0)$ برابر است با %R استفاده گردید.

qe میلی‌گرم کروم جذب شده به ازای هر گرم لیواتیت.

C0. mg/g: غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی.

Ce. mg/L: غلظت کروم شش ظرفیتی در نقطه تعادل.

V. mg/L: حجم محلول حاوی کرومات.

M.L: جرم لیواتیت مورد استفاده.

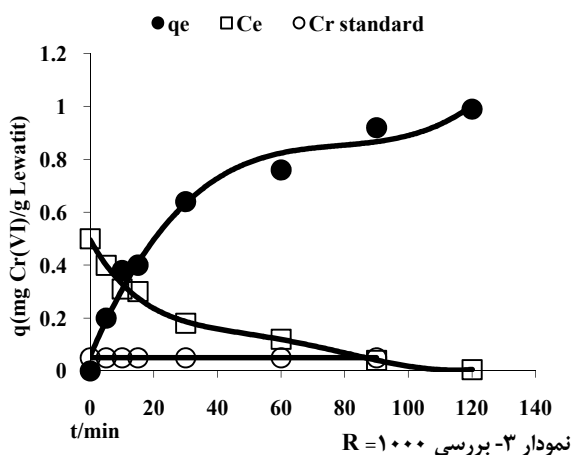
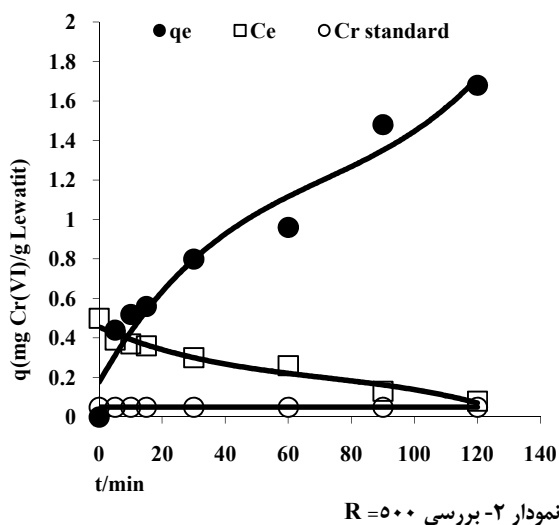
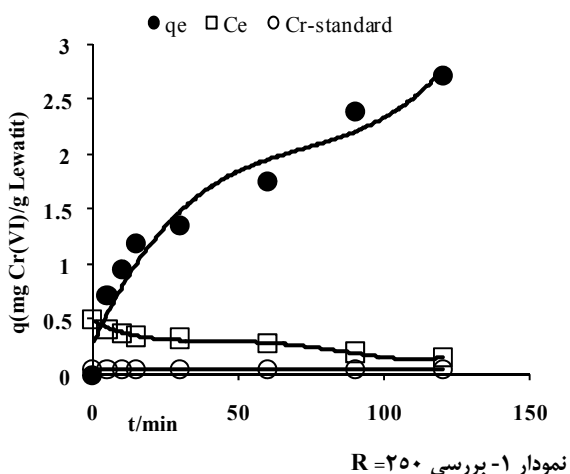
g. Ca: مقدار جرم لیواتیت مورد استفاده برای جذب کروم شش ظرفیتی. C0:

غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی.

نتایج

نتایج آزمایشات انجام شده به‌صورت نمودار و جداول در این بخش ارایه شده است. نتایج تعیین R بهینه (میزان جاذب/ جذب‌شونده) در آزمایشات انجام شده با غلظت ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر از محلول کروم شش ظرفیتی و با مقادیر مختلف از رزین لیواتیت Fe_3O_4 در pH=۷ در نمودارهای ۱ تا ۶ نشان داده شده است و

در رابطه با جذب کرومات توسط جاذب گرانول هیدروکسید آهن (GFH) مشاهده گردید که R بهینه در مورد GFH کرومات حدود ۲۵۰۰ می‌باشد که بسیار بیش‌تر از مقدار به‌دست آمده در این مطالعه می‌باشد (۱۶).



همانطور که دیده می‌شود $R=10000$ به‌عنوان نسبت بهینه جاذب به آلاینده در زمان تماس ۹۰ دقیقه و $pH=7$ برای حذف یون کروم شش ظرفیتی به‌دست آمد. اثر pH در متوسط میزان جذب یون کروم شش ظرفیتی در نمودار ۷ نشان داده است، به‌طور معمول افزایش تبادل‌کنندگی در pH ۵ تا ۶ و ماکزیمم اثر تبادل‌کنندگی برای رزین مورد مطالعه در $pH=6$ به‌دست آمد. منحنی بین زمان و میزان کروم جذب شده در نمودار ۸ نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود حداکثر مقدار جذب در زمان ۹۰ دقیقه به‌دست آمد. ایزوترم جذب کروم شش ظرفیتی بر روی لیوانیت FO36 با عملکرد غلظت اولیه فلز در نمودار ۹ نشان داده شده است. اثر میزان رزین بر روی تبادل‌کنندگی کروم شش ظرفیتی با استفاده از لیوانیت FO36 در $R=10000$ در نمودار ۱۰ و میزان حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از میزان لیوانیت FO36 در محلول با $pH=7$ مورد بررسی قرار گرفت که میزان متفاوت رزین از ۰ تا ۲ گرم در نظر گرفته شده و ماکزیمم حذف یون در 0.5 mg/l از کروم شش ظرفیتی در حداقل 0.5 g رزین در نظر گرفته شده است. پارامترهای ایزوترم لانگموئر از نمودار ۱۱ به‌دست آمد و میزان As و b از شیب خط و قطع نمودار لانگموئر به‌دست آمد (نمودار ۱۲) که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است. لیوانیت FO36 قدرت باند شدن بالایی دارد و میزان حداکثر ظرفیت جذب به‌دست آمده ۲ میلی مول از کروم شش ظرفیتی برای FO36 در $pH=6$ به‌دست آمد (نمودار ۷). همچنین معادله واکنش تبادل-کنندگی کروم شش ظرفیتی بر روی لیوانیت FO36 از معادله درجه اول زیر پیروی می‌کند:

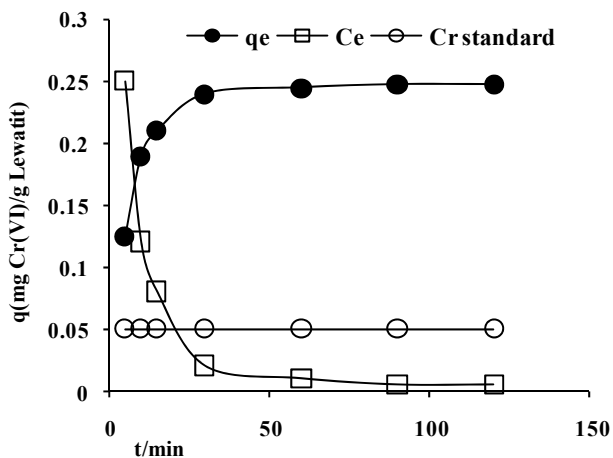
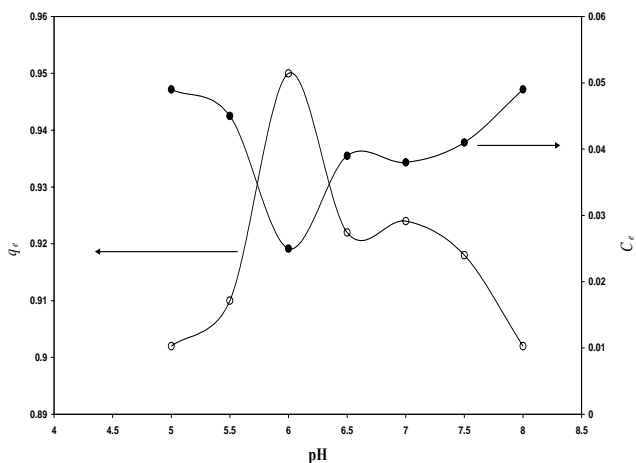
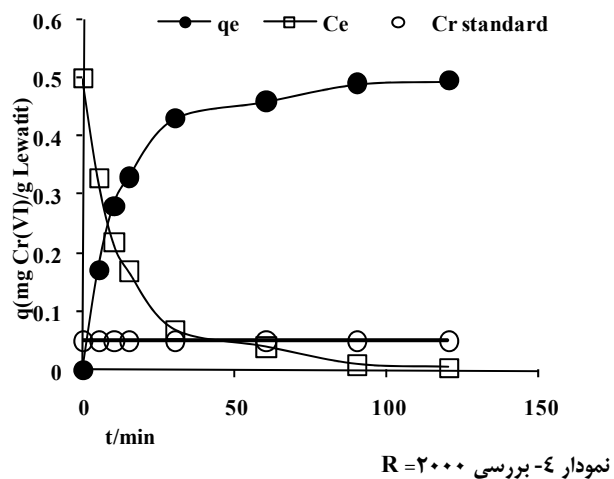
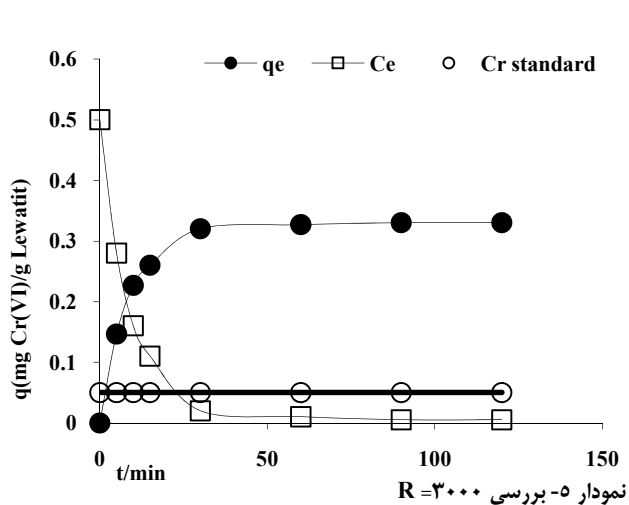
رابطه ۱:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - k_{ad} \left(\frac{t}{2.303} \right)$$

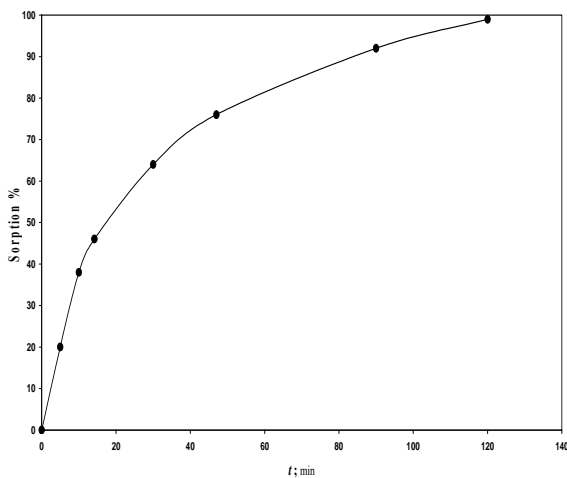
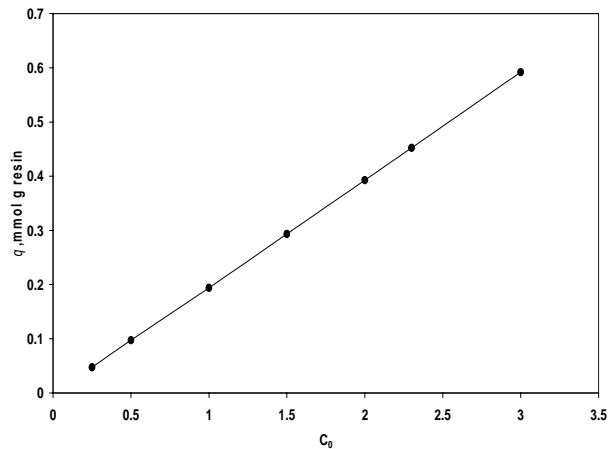
q و q_e میزان کروم شش ظرفیتی جذب شده (mg/g) در زمان t (دقیقه) و در زمان تعادل. K_{ad} مقدار ثابتی از تبادل‌کننده.

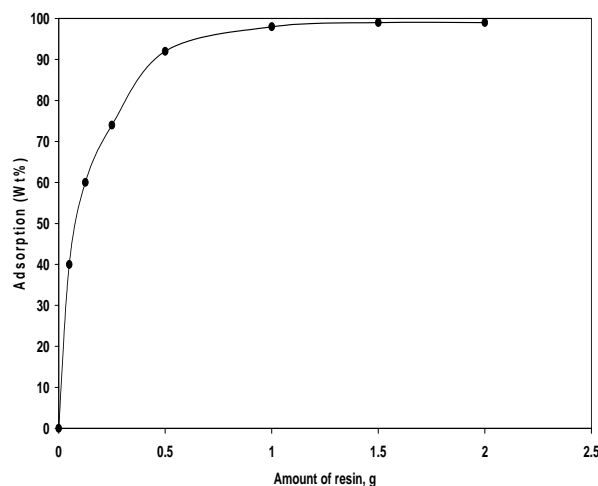
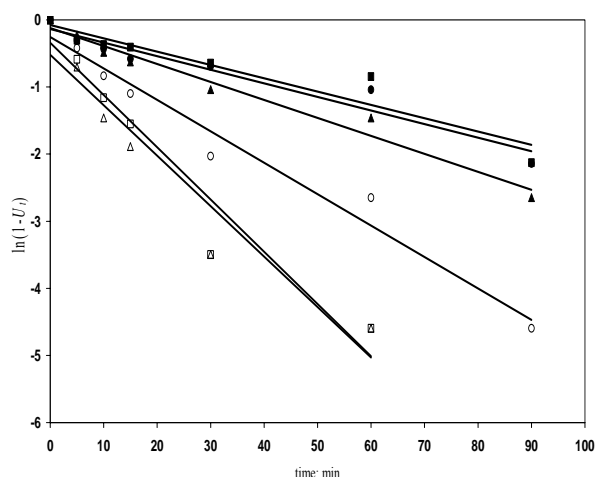
بحث

بر اساس نمودارهای ۱ تا ۶ دیده می‌شود که حداقل میزان جذب کروم شش ظرفیتی در ۵ دقیقه ابتدای انجام واکنش می‌باشد و پس از آن میزان جذب افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد به‌طور که در زمان حدود ۹۰ دقیقه تقریباً به استاندارد 0.05 mg/L کروم در آب آشامیدنی در نسبت بهینه جاذب به آلاینده حدود $R=10000$ می‌رسیم و این بدان معنا است که برای رسیدن به استاندارد کروم در آب آشامیدنی نیاز است تا حدود ۱۰۰۰ برابر از لیوانیت به آب افزوده و در تماس با آن قرار بگیرد، همچنین براساس نمودارهای یاد شده و در R بهینه به‌دست آمده ۱۰۰۰ (نمودار ۳) زمان بهینه برای رسیدن به استاندارد حدود ۹۰ دقیقه می‌باشد، هرچند که دیده می‌شود با افزایش زمان مقدار باقی‌مانده کرومات در آب آشامیدنی به مقادیر جزئی-تر می‌رسد ولی باید توجه داشت که افزایش زمان به بیش‌تر از حدود ۹۰ دقیقه (اولین نقطه‌ای که به استاندارد رسیدیم) موجب افزایش هزینه‌های ایجاد تأسیسات و راهبری سیستم خواهد شد. بر اساس مطالعه عسگری



نمودار ۷- بررسی اثر pH بر روی تبادل کنندگی کروم شش ظرفیتی توسط لیواتیت FO36





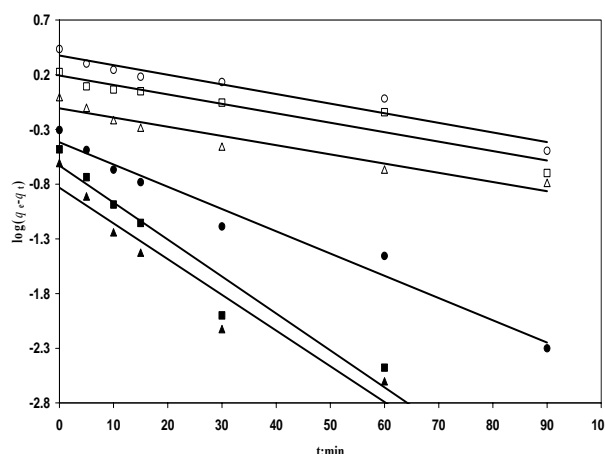
نمودار ۱۰- اثر میزان رزین بر روی تبادل‌کنندگی کروم شش ظرفیتی بر روی لیواتیت FO36

نمودار ۱۱- اثر میزان رزین بر روی تبادل‌کنندگی کروم شش ظرفیتی با استفاده از لیواتیت FO36 در $R=1000$

هم‌چنین بر اساس مطالعه عسگری و همکاران زمان بهینه جذب کرومات توسط GFH حدود ۹۰ دقیقه گزارش گردید که مشابه نتایج به-دست آمده در این مطالعه می‌باشد (۱۷). با توجه به نمودار ۷ مشخص می‌شود که بهترین pH جذب کرومات توسط لیواتیت در R بهینه حدود ۱۰۰۰، حدود ۶ می‌باشد هرچند که گستره جذب کرومات توسط لیواتیت براساس همان نمودار حدود ۵/۵-۷/۵ می‌باشد. در مطالعه انجام شده توسط فتیه و همکاران (۱۸) در رابطه با جذب کروم توسط لیواتیت نوع MP62 حدود pH بهینه حذف کرومات ۴ تا ۶ گزارش گردیده است.

نتایج این مطالعه نیز تقریباً با نتایج فتیه و همکاران (۱۸) مشابهت دارد، در مطالعه عسگری و همکاران (۱۷) در رابطه با جذب کرومات، pH بهینه حذف آن توسط GFH حدود کم‌تر مساوی ۷ گزارش گردید. در مطالعه انجام شده توسط فتیه و همکاران (۱۸) تبعیت فرآیند جذب کرومات توسط جاذب لیواتیت نوع MP62 از مدل ایزوترم فروندلیخ نشان داده شده است و هم‌چنین در مطالعه عسگری و همکاران تبعیت فرآیند جذب کرومات توسط GFH از ایزوترم فروندلیخ با ضریب تبیین $R^2=0/96$ نشان داده شد که در این مطالعه نیز تبعیت فرآیند از ایزوترم لانگموئر نشان داده شد.

با توجه به نتایج به‌دست آمده در این مطالعه تصفیه آب آلوده به کرومات توسط لیواتیت می‌تواند یک گزینه مناسب برای مناطق آلوده کشور و به-خصوص استان خراسان جنوبی باشد چراکه جاذب مورد نظر دارای قابلیت احیاء و استفاده مجدد می‌باشد، هرچند که توصیه می‌شود یک مطالعه در مقیاس راهنما نیز در این زمینه انجام شود و برآورد هزینه تصفیه یک متر مکعب آب آلوده به کرومات از لحاظ فنی و اقتصادی تهیه و سپس در مورد استفاده از این جاذب تصمیم‌گیری شود.



نمودار ۱۲- معادله واکنش درجه اول برای جذب کروم شش ظرفیتی بر روی لیواتیت FO36 در pH خنثی و 25°C

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم لانگموئر برای جذب کروم شش ظرفیتی با لیواتیت FO36

Ratio	A_S	b	R^2
۲۵۰	۰/۵۵۲۸۸۳	-۶/۲۸۳۳۹	۰/۸۶
۵۰۰	۰/۴۰۰۷۶۹	-۱۰/۳۱۰۷	۰/۸۹
۱۰۰۰	۰/۲۳۲۱۸۶	-۱۶/۴۸۸۹	۰/۸۰
۲۰۰۰	۰/۱۸۴۹۹	-۲۶/۱۸۲۷	۰/۹۱
۳۰۰۰	۰/۱۵۵۸۹۴	-۷۲/۰۷۴۲	۰/۹۵
۴۰۰۰	۰/۱۲۸۳۱۹	-۸۵/۰۷۷۵	۰/۹۷

References

1. Yang WP, Zhang ZJ, Deng W. Simultaneous, sensitive and selective on-line chemiluminescence determination of Cr(III) and Cr(VI) by capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta* 2003;485(2):169-77.
2. Yalcin S, Apak R. Chromium (III, VI) speciation analysis with preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent. *Analytica Chimica Acta* 2004;505(1):25-35.
3. Nouri J, Mahvi AH, Jahed GR, Babaei AA. Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities. *Environ Geology* 2008;55(6):1337-43.
4. Kenwy IMM, Hafez MAH, Akl MA, Lashein RR. Determination by AAS of some trace heavy metal ions in some natural and biological samples after their preconcentration using newly chemically modified chloromethylated polystyrene-pan ion-exchanger. *Analytical sciences* 2000;16(5):493-500.
5. Cortina JL, Miralles N, Aguilar M, Sastre AM. Distribution studies of Zn (II), Cu (II) and Cd (II) with Levextrel resins containing di (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphonic acid (Lewatit TP80784). *Hydrometallurgy* 1996;40(1-2):195-206.
6. Soylak M, Elci L. Preconcentration and separation of trace metal ions from sea water samples by sorption on amberlite XAD-16 after complexation with sodium diethyl dithiocarbamate. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 1997;66(1):51-9.
7. Yu B, Zhang Y, Shukla SS, Dorris KL. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - removal of copper. *J of Hazard Mater* 2000;80(1-3):33-42.
8. Seco A, Gabaldon C, Marzal P, Aucejo A. Effect of pH, cation concentration and sorbent concentration on cadmium and copper removal by a granular activated carbon. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1999;74(9):911-8.
9. Brown PA, Gill SA, Allen SJ. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research* 2000;34(16):3907-16.
10. Yu M, Tian W, Sun D, Shen W, Wang G, Xu N. Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta* 2001;428(2):209-18.
11. Zhang C, Li X, Pang J. Synthesis and adsorption properties of magnetic resin microbeads with amine and mercaptan as chelating groups. *Journal of Applied Polymer Science* 2001;82(7):1587-92.
12. Cumbal L, Greenleaf J, Leun D, SenGupta AK. Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications. *Reactive and Functional Polymers* 2003;54(1-3):167-80.
13. Reddy KH, Reddy AR. Removal of heavy metal ions using the chelating polymers derived by the condensation of poly (3-hydroxy-4-acetylphenyl methacrylate) with different diamines. *Journal of Applied Polymer Science* 2003;88(2):414-21.
14. Jeon C, Holl WH. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research* 2003;37(19):4770-80.
15. Llosa Tanco MA, Pacheco Tanaka DA, Flores VC, Nagase T, Suzuki TM. Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions. *Reactive and Functional Polymers* 2002;53(2-3):91-101.
16. Asgari AR. Removal of hexavalent chromium and arsenic from drinking water by using iron filling and granular ferric hydroxide [dissertation]. Tehran: Tehran University of Medical Science;2008.
17. Asgari AR, Vaezi F, Naseeri S, Dordelman O, Mahvi AH, Dehghanifard E. Removal of hexavalent chromium from drinking water by granular ferric hydroxide. *Iran J Environ Health Sic Eng* 2008; 5(4): 277-282.
18. Fethiye G, Emel M. Column study on the adsorption of Cr(III) and Cr(VI) using pumice, Yarikkaya brown coal, chelex -100 and Lewatit Mp 62. *Bioresource Technology* 2008;99(6):1981-1991.