

حذف کادمیم از محلولهای آبی با استفاده از رس پیلارد (PILC) سنتز شده توسط گل قرمز تعدیل شده (MRM) و بنتونیت سدیم دار

نسرين محمدیاری^۳

مرتضی رزم آرا^۲

حسین کریمی^۱

(دریافت ۹۰/۶/۱۲ پذیرش ۹۰/۱۱/۹)

چکیده

در این تحقیق برای پیلارینگ رس مورد نظر از عناصر Fe و Ti، Cu، Al استفاده گردید. این عاملهای پیلارینگ برای تعدیل مونتموریلونیت توسط برهم کنشهای تبادل کاتیونی مورد استفاده قرار گرفت. فاصله‌های بین صفحه‌ای هنگامی که مونتموریلونیت سدیم دار شد، توسط این عاملهای پیلارینگ تا حد قابل توجهی افزایش یافت. گل قرمز حاصل از تولید بوکسیت با استفاده از روشهای مختلف تیمار و تعدیل می‌تواند به یکی از جاذبه‌های قوی آلاینده‌ها تبدیل گردد. در این تحقیق از گل قرمز تعدیل شده به اضافه رس پیلارد شده برای حذف کادمیم از آب استفاده شد. کمپلکس قرمز تعدیل شده و رس پیلارد با استفاده از XRD، SEM و XRF مشخص و جذب کادمیم در این کمپلکس به عنوان تابعی از pH، زمان و دما توسط AAS مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان جذب در این مطالعه در pH برابر ۶ و دمای ۴۰ درجه سلسیوس بود که میزان جذب تا ۹۶/۶۹ درصد رسید. رابطه ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ به منظور تطابق ایزوترم‌های جذب، مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه به خوبی نشان داد که کمپلکس گل قرمز تعدیل شده و رس پیلارد یک جاذب مناسب به منظور حذف کادمیم از محلولهای آبی است.

واژه‌های کلیدی: گل قرمز تعدیل شده (MRM)، رس پیلارد شده (PILC)، کادمیم، بنتونیت سدیم دار، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Pillared Clay with Modified Red Mud and Na-Bearing Bentonite

Hossein karimi¹

Morteza Razmara²

Nasrin Mohamadyari³

(Received Sep. 03, 2011

Accepted Jan. 29, 2012)

Abstract

A series of clay pillaring agents with Ti, Cu, Al and Fe elements were synthesized. These pillaring agents were used to modify montmorillonite clay by ion-exchange reactions. Clay d-spacings increased modestly when Na⁺-MMT clay was intercalated with these pillaring agents. The modified red mud (MRM) and pillared clay (PILC) complex can be used as a strong absorbent pollutant. In this study, MRM and PILC complex was used for the removal of cadmium from water. The complex was characterized using XRD, SEM and XRF microanalysis and adsorption of cadmium was studied as a function of pH, time, and temperature by AAS method. The maximum adsorption efficiency reached 96.69% when the pH was 6 at 40 °C. Langmuir and Freundlich isotherms equation were used to fit the adsorption isotherms. It is evident from this study that MRM and PILC complex is a suitable material for the uptake of Cd (II) from aqueous solutions.

Keywords: Modified Red Mud (MRM), Pillared Clays (PILC), Cadmium, Na-Bentonite, Scanning Electron Microscopy (SEM).

1. M.Sc. Student of Environmental Geology, Ferdowsi University, Mashhad
(Corresponding Author) H_Karimi1398@yahoo.com
2. Faculty Member of Geology, Ferdowsi University, Mashhad
3. Manager of Environment, Health and Safety Office of Khorasan Industrial Estates Company, Mashhad

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه فردوسی، مشهد
(نویسنده مسئول) H_Karimi1398@yahoo.com (۰۳۱۱) ۳۶۸۷۵۸۵
۲- عضو هیئت علمی دانشکده زمین شناسی، دانشگاه فردوسی، مشهد
۳- مدیر دفتر محیط زیست، ایمنی و بهداشت شرکت شهرکهای صنعتی خراسان رضوی، مشهد

تبادل یونی بالایی را به مونتموریلونیت می‌دهند [۷]. بنتونیت با خاصیت تورم‌پذیری بالا آب را به‌خوبی در شبکه خود جذب می‌کند و حجیم می‌شود. این افزایش حجم باعث افزایش سطح ویژه بنتونیت نیز می‌شود و می‌توان از آن به‌عنوان جاذب استفاده کرد. بنتونیت به‌صورت طبیعی و اصلاح شده برای حذف رنگ، آفت‌کش، نیترات، ترکیبات آلی، دارو و فلزات سنگین و غیره مورد استفاده قرار گرفته است [۸-۱۳].

رسها را می‌توان با اصلاح ساختار به جاذبهای بسیار قدرتمند تبدیل کرد. روش فعال‌سازی اسید^۲، یکی از روشهای شیمیایی تغییر در ساختار رسها است که هم در صنعت و هم در اهداف علمی استفاده می‌شود. این روش شامل عمل‌آوری^۳ رسها با محلولهای اسیدی مانند اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک است. عمل اصلی در تیمار، افزایش نسبی سطح ویژه و تخلخل است [۱۴]. بنتونیت فعال شده با اسید به بنتونیت‌هایی اطلاق می‌شود که ساختار آنها به‌طور بخشی با تیمار توسط اسیدها تعدیل^۴ شود. بسته به درجه فعال‌سازی^۵ معمولاً کاتیون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Na^+ حذف و بخشی از Al ، Fe ، Mg و Si از شبکه خارج می‌شود. بنتونیت فعال شده با اسید، سطح ویژه^۶ بالاتر از ۲۰۰ مترمربع بر گرم و حجم وسیعی از ریزحفره‌ها^۷ پیدا می‌کند. بنتونیت فعال شده به بنتونیت‌هایی که یون‌های Ca^{2+} ترکیب اولیه در لایه‌های میانی آنها، توسط یک فرایند (فعال‌سازی قلیایی) به‌وسیله یون‌های Na^+ جانشین شده باشند، اطلاق می‌شود. در بنتونیت‌های سدیم‌دار که لایه‌های میانی عمدتاً توسط یون‌های Na^+ اشغال شده است، معمولاً یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} نیز در مقادیر متفاوت می‌توانند وجود داشته باشند که باعث می‌شود خواص متمایزی از بنتونیت‌های کلسیم‌دار پیدا نمایند [۱].

هدف از این تحقیق، بررسی میزان جذب کادمیم از محلولهای آبی با استفاده از گل قرمز تعدیل شده^۸ و رس پیلارد شده^۹ بود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

گل قرمز مورد استفاده در این تحقیق از باطله‌های بوکسیت کارخانه آلومینیوم‌سازی جاجرم تهیه شد. بنتونیت مورد استفاده نیز از اطراف شهرستان سبزوار تهیه شد. آنالیزهای شیمیایی گل قرمز و بنتونیت

کادمیم، عنصر فلزی سنگین و بسیار سمی است و همانند آرسنیک، جیوه و سرب هیچ‌گونه نقش بیولوژیکی مفیدی در بدن انسان ندارد [۱]. علی‌رغم اینکه کادمیم، آلیاژها و ترکیبات آن بسیار سمی و آلوده‌کننده محیط زیست هستند، ولی کاربردهای وسیع آنها در صنایع شیمیایی و الکترونیک و دیگر صنایع سبب شده که توجه دانشمندان به یافتن روشهای مناسب برای تولید و بازیافت این مواد جلب شود. کادمیم با مقدار معمول ۰/۰۶ تا ۱/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم متحرک‌ترین عنصر سنگین در خاک محسوب می‌شود و برای بیشتر موجودات زنده سمی بوده و میزان آن ۲ تا ۲۰ بار بیشتر از سایر فلزات سنگین دیگر است [۲]. روشهای مختلفی برای حذف کادمیم از آب و فاضلاب وجود دارد که عبارت‌اند از: روشهای رسوب‌دهی با استفاده از هیدروکسید یا سولفید، اسمز معکوس، تبادل یونی، روشهای بیولوژیکی و جذب سطحی روی مواد جاذب نظیر کربن فعال.

انتخاب نوع روش به عواملی نظیر میزان غلظت کادمیم در فاضلاب یا آب تصفیه نشده، درجه تصفیه مورد نیاز و مسائل اقتصادی بستگی دارد [۳]. سازمان بهداشت جهانی^۱ حداکثر میزان روزانه قابل تحمل در بدن انسان را ۰/۰۰۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم تعیین کرده است [۴]. وجود مقادیر بالای این عنصر می‌تواند علائمی نظیر تهوع، مشکلات تنفسی، کم‌خونی، بیهوشی و انقباض عضلانی را در پی داشته باشد. تماس مداوم با کادمیم باعث ناراحتی‌های کلیوی، نابودی حس بویایی، ناراحتی‌های قلب، تشنج، سرطان پروستات، مثانه و معده می‌گردد. یکی از متداول‌ترین بیماری‌های حاصل از کادمیم، بیماری ایتای ایتای است که نوعی بیماری ناشی از حضور کادمیم در بدن است که در اثر نشت کادمیم از انباشت باطله‌های معادن به رودخانه‌های اطراف به وجود می‌آید [۵].

کانی‌های رسی به‌خاطر خاصیت جذب و غیرمتحرک کردن آلاینده‌ها، به‌عنوان موادی در کنترل آلودگی، آفت‌کش‌ها، فاضلابها، دفن و مدیریت باطله‌های هسته‌ای نقش مهمی دارند. خاصیت مهم کانی‌های رسی، مانند سطح ویژه بسیار بالا، بار لایه‌ای و ظرفیت تورم‌پذیری، باعث شده که این مواد در پاک‌سازی محیط زیست انسان بسیار سودمند باشند. رسهای حاوی مونتموریلونیت که به‌عنوان بنتونیت شناخته می‌شوند، جزء خانواده رسهای با ساختار ۲:۱ هستند که در آنها دو لایه تراهدری و یک لایه اکتاهدری وجود دارد. کانی اصلی در بنتونیت، مونتموریلونیت است [۶]. کاتیون‌های سدیم، کلسیم، منیزیم قابل تبادل هستند و ظرفیت

¹ World Health Organization (WHO)

² Acid Activated

³ Treatment

⁴ Modification

⁵ Activation

⁶ Surface Area

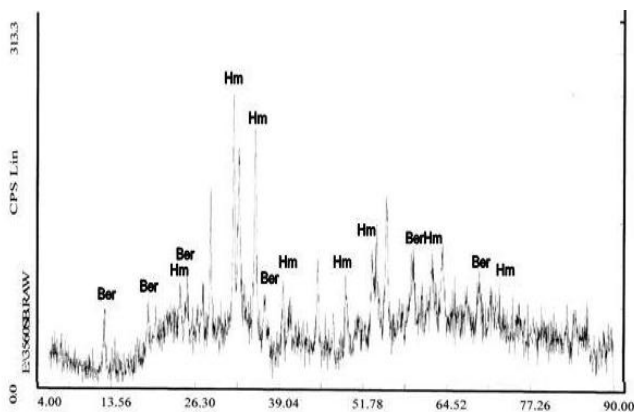
⁷ Micropore Volume

⁸ Modified Red Mud (MRM)

⁹ Pillared Clays (PILC)

جدول ۲- ترکیب شیمیایی بنتونیت خام

اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۶۰/۳۸
Al ₂ O ₃	۱۴/۷۷
Na ₂ O	۳/۰۹
Fe ₂ O ₃	۵/۹۶
CaO	۱/۰۴
K ₂ O	۰/۳۵
TiO ₂	۰/۸۰
MgO	۵/۲۲
So ₃	۰/۲۲
LOI	۷/۶۹
Cu	۲۵ ppm
Pb	۳۶ ppm



شکل ۱- الگوی XRD (pattern) از نمونه گل قرمز خام

جدول ۳- ترکیب شیمیایی گل قرمز تعدیل شده با اسید

اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۱۹/۹۸
Al ₂ O ₃	۱۴/۳۵
Na ₂ O	۰/۳۸
Fe ₂ O ₃	۴۰/۸۷
CaO	۳/۰۲
K ₂ O	۰/۲۷
TiO ₂	۷/۰۹
So ₃	۰/۰۷
MgO	۰/۴۳
LOI	۱۲/۴۱
Cu	۱۶۵ ppm
Pb	۶۷ ppm

برای تهیه نمونه رس پیلارد ابتدا دو نمونه بنتونیت سدیم دار و گل قرمز اصلاح شده با اسید در هاون خرد و از الک ۲۰۰ مش عبور داده شد. بنتونیت سدیم دار شده و گل قرمز اصلاح شده به مقدار مساوی به مدت ۲ ساعت با هم واکنش داده شدند. سپس نمونه

به ترتیب در جدولهای ۱ و ۲ آمده است. همان طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، گل قرمز شامل مجموعه‌ای از اکسیدهای Fe، Al و Ti است. آنالیزهای پراش نگار اشعه ایکس^۱ نشان داد که کانی غالب در این خاک، همتایت است (شکل ۱). بنتونیت مورد استفاده نیز دارای اکسیدهای سیلیس، آلومینیوم و آهن است و کانی رسی غالب در این نمونه مونتموریلونیت است (جدول ۲). برای اصلاح گل قرمز ۵۰ گرم نمونه خاک قرمز وزن، شستشو و در آون، در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک گردید. ۲۰ گرم از رسوب خشک شده نرم شد و با اسید استیک به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد و با هم زدن ۵۰۰ rpm در حرارت اتاق به خوبی مخلوط گردید. در مرحله بعد، محلول اضافه بر روی نمونه دکانته و رسوب نهایی با استفاده از کاغذ صافی جدا گردید و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد. نمونه توسط کاغذ واتمن ۴۱، فیلتر خلاء و کیف بوختر فیلتر شده و در آون به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به خوبی خشک گردید. نتایج آنالیزهای شیمیایی گل قرمز تعدیل شده با اسید در جدول ۳ آمده است.

نمونه بنتونیت نیز ابتدا شستشو و سپس با اسید تعدیل گردید. در این مرحله، نمونه‌ها با ۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار NaCl وارد واکنش شدند. سپس نمونه‌ها فیلتر شدند و در مرحله بعد با آب مقطر شستشو داده شدند. نمونه به کمک سانتریفیوژ، عاری از سیلت گردید. نمونه فیلتر شده در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. سپس نمونه خرد و از الک ۲۰۰ مش عبور داده شد تا برای آنالیز آماده شود. نتایج حاصل از آنالیزهای فلورسانس پرتو ایکس^۲ و XRD در جدول ۴ و شکل ۲ آمده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی گل قرمز خام

اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۱۳/۰۰
Al ₂ O ₃	۱۳/۹۸
Na ₂ O	۴/۲۰
Fe ₂ O ₃	۲۲/۱۷
CaO	۲۴/۲۵
K ₂ O	۰/۴۲
TiO ₂	۷/۱۷
MgO	۲/۰۱
So ₃	۱/۶۳
LOI	۹/۵۵
Cu	۱۶۵ ppm
Pb	۳۸ ppm

^۱ X-ray Diffraction (XRD)

^۲ X-Ray Fluorescence (XRF)

فیلتر و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا خشک شود. از نتایج به دست آمده از آنالیزهای XRD مشخص شد که کانی‌های غالب در این خاک سنتز شده شامل مونتوریلونیت و همتایت است (شکل ۳).

جدول ۴- ترکیب شیمیایی بنتونیت سدیم دار شده

اکسیدها	(w/w) %
SiO ₂	۶۰/۶۸
Al ₂ O ₃	۱۲/۷۴
Na ₂ O	۴/۶۴
Fe ₂ O ₃	۶/۲۷
CaO	۰/۲۵
K ₂ O	۰/۲۹
TiO ₂	۰/۷۸۵
So ₃	۰/۰۰۲
MgO	۴/۸۱
LOI	۷/۸۷
Cu	۴۰۲ ppm
Pb	۱۸ ppm

استفاده از دیسک‌های فیوز شده تترابورات لیتیوم انجام گردید. آنالیزهای XRD توسط دستگاه فیلیپس مدل V 1800 با استفاده از تشعشع Cu Kα در ۴۰ کیلوولت با فیلتر Ni و در ۳۰ میلی‌آمپر به دست آمد. نتایج حاصل از SEM توسط دستگاه لئو^۴ مدل VP 1450 با قدرت تفکیک ۲۵۰ نانومتر و بیشینه ولتاژ ۳۵ کیلوولت حاصل گردید. نتایج حاصل از میکرو آنالیزها نیز توسط EDS متصل به دستگاه میکروسکوپ الکترونی آکسفورد^۵ مدل ۷۳۵۳ با قدرت تفکیک 133ev حاصل گردید. برای اندود نمودن نمونه‌ها نیز از مدل SC 7620 Sputter Coater (Au-Pd) استفاده شد.

۲-۳- آزمایش‌های جذب

ابتدا تمامی ابزارهای آزمایش توسط HNO₃ رقیق به خوبی شستشو داده شد تا هرگونه آلودگی رفع گردد. سپس با استفاده از آب مقطر سه بار شستشو و به خوبی خشک گردیدند. برای آماده‌سازی محلول مورد نظر کادمیم برای تست جذب، ابتدا مقدار ۴/۲ گرم از Cd(NO₃)₂ درون یک لیتر آب مقطر ریخته و به خوبی هم زده شد تا محلول ۱ گرم در لیتر از کادمیم مورد نظر به دست آید. این محلول به عنوان محلول مادر کادمیم مورد استفاده قرار گرفت. برای محاسبه درصد جذب کادمیم توسط رس پیلارد، از رابطه ۱ و برای محاسبه میلی‌گرم جرم جذب شده کادمیم در یک گرم جاذب (qe)، از رابطه ۲ استفاده شد. در نهایت برای تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از آزمایش‌ها از نرم‌افزار Excel استفاده گردید

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

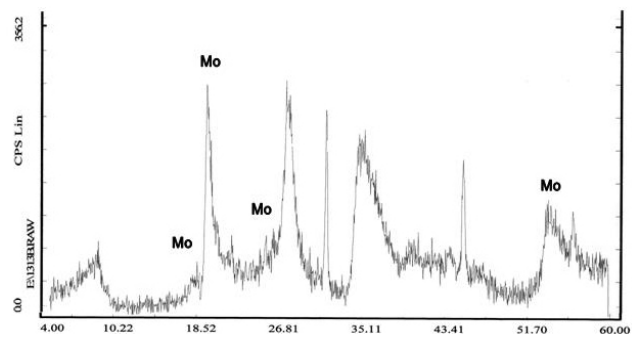
$$\text{درصد جذب کادمیم} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (2)$$

که در این رابطه

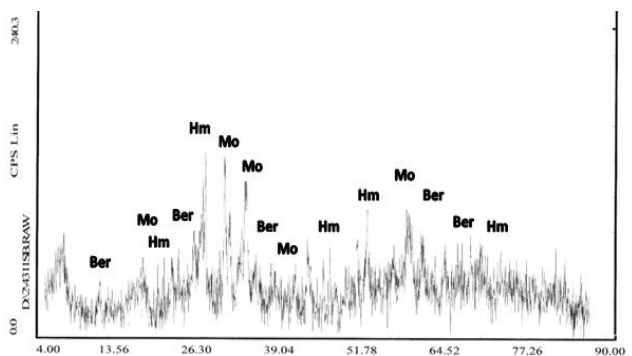
qe میلی‌گرم جرم جذب شده کادمیم در یک گرم جاذب، C₀ غلظت اولیه جذب شونده برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت ثانویه جذب شونده برحسب میلی‌گرم، V حجم محلول برحسب لیتر، M جرم جاذب برحسب گرم است.

۳- نتایج و بحث

تصاویر حاصل از SEM نشان می‌دهد که استفاده از اسید باعث تغییر ساختار در بعضی کانی‌های موجود در گل قرمز خام شد. سطح خارجی آن زبر شد و فضاهای خالی جدیدی در فرایند تعدیل گل قرمز پدیدار گردید. افزایش سطح ویژه توسط اسیدی کردن، یکی از



شکل ۲- الگوی XRD (pattern) از نمونه بنتونیت سدیم دار



شکل ۳- الگوی XRD (pattern) از نمونه رس پیلارد شده

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

مقدار آرسنات توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی^۱ واریان^۲ اندازه‌گیری شد. XRF توسط دستگاه فیلیپس^۳ مدل PV 1480 با

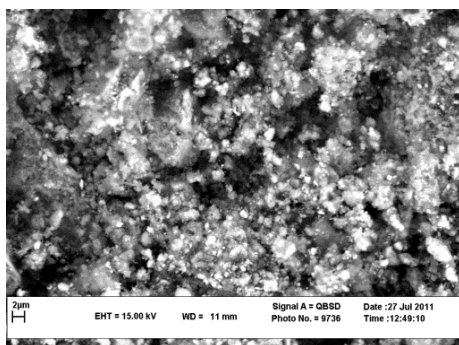
³ Philips
⁴ LEO
⁵ Oxford

¹ Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)
² Varian aa 042

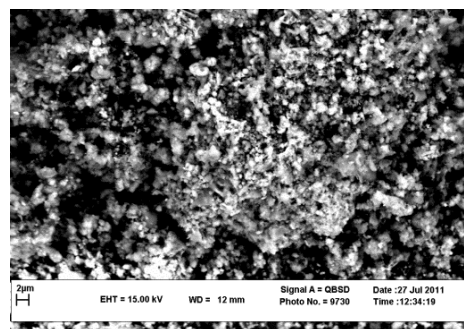
لايه‌های مونتوریلونیت و افزایش سطح ویژه به‌خوبی مشخص است. فاصله پیک قاعده‌ای^۱ در بنتونیت خام 14Å بوده است که به $19/894\text{Å}$ در بنتونیت سدیم‌دار تغییر پیدا کرد. همان‌طور که در شکل ۴- و مشاهده می‌شود، ذرات نسبت به شکل ۴-ه بسیار روشن‌تر دیده می‌شود. این ذرات روشن، کادمیم‌های جذب شده توسط رس پیلارد شده است. ذرات کادمیم به دلیل جرم اتمی بالاتر بسیار روشن‌تر از آهن و تیتان دیده می‌شوند. همچنین در شکل‌های ۶-الف و ۶-ب که میکروآنالیزهای (EDS) رس پیلارد شده و رس پیلارد جذب‌کننده کادمیم را نشان می‌دهد، جذب کادمیم به‌خوبی مشخص شده است.

¹ d-spacing

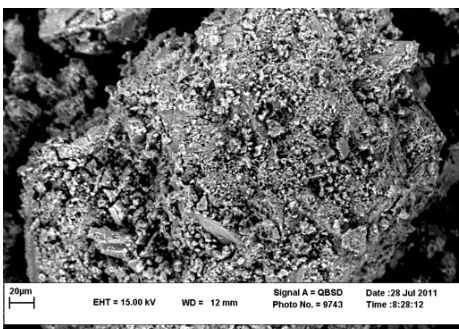
مهم‌ترین تفاوت‌های بین نمونه‌های حاصل از SEM گل قرمز خام و گل قرمز تعدیل شده است (شکل ۴-الف و ب). بعد از تعدیل، مقدار آهن و تیتان در گل قرمز اصلاح شده افزایش و مقدار کلسیم کاهش پیدا کرد که در نتایج حاصل از آنالیز کیفی SEM با سیستم EDS قابل مشاهده است (شکل ۵). مقدار آهن، تیتان و کلسیم در گل قرمز خام به ترتیب $22/17$ و $24/2$ درصد و در گل قرمز تعدیل شده به ترتیب $40/87$ و $3/02$ درصد اندازه‌گیری شد. تصاویر حاصل از SEM، تغییرات ایجاد شده در تعدیل بنتونیت خام را هم نمایان کرد. در شکل ۴-ج و ۴-د تفاوت ایجاد شده بین بنتونیت خام و بنتونیت سدیم‌دار به‌خوبی مشخص است. بنتونیت سدیم‌دار هم در اثر اسیدی شدن با افزایش سطح ویژه و تخلخل همراه بود. در شکل ۴-د نفوذ یون‌های سدیم در بین



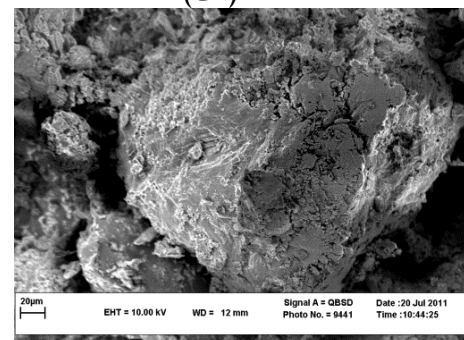
(ب)



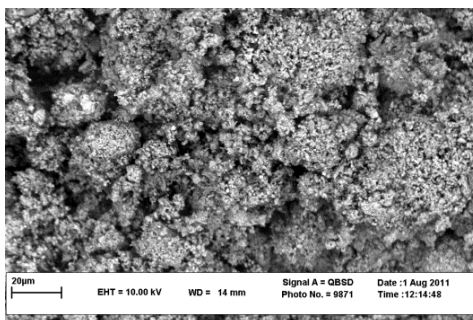
(الف)



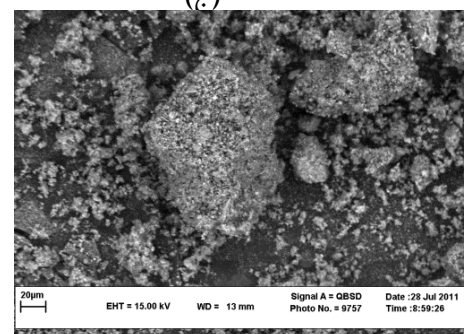
(د)



(ج)

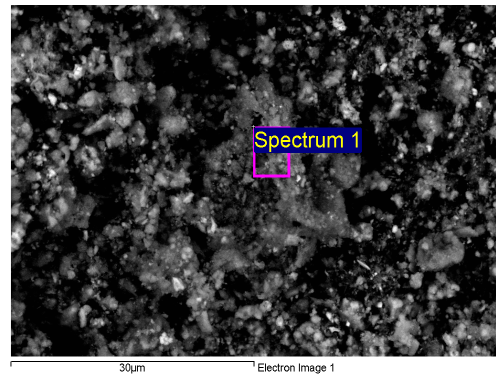
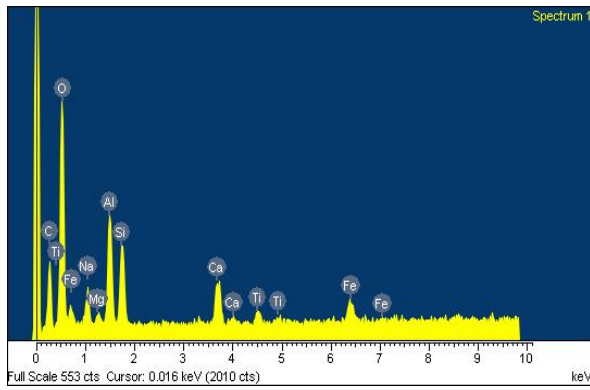


(و)

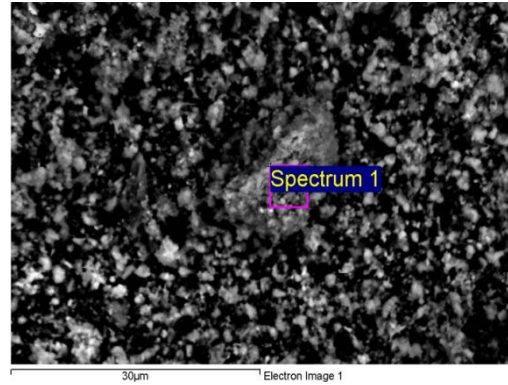
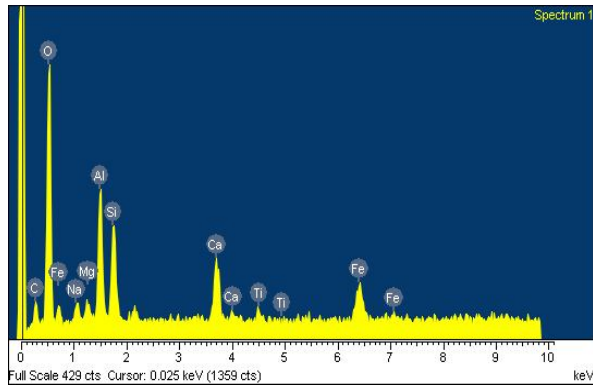


(ه)

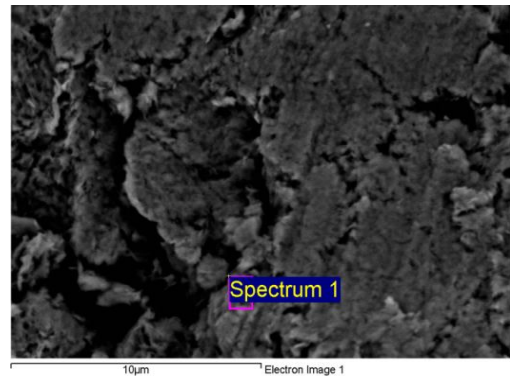
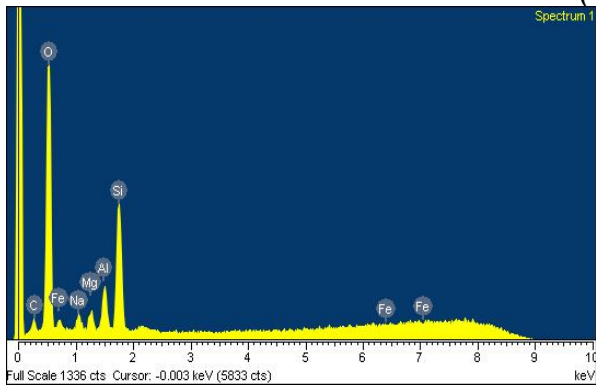
شکل ۴- تصاویر حاصل از SEM الف- گل قرمز خام، ب- گل قرمز تعدیل شده، ج- بنتونیت خام، د- بنتونیت سدیم‌دار شده، ه- رس پیلارد شده، و- رس پیلارد جذب‌کننده کادمیم



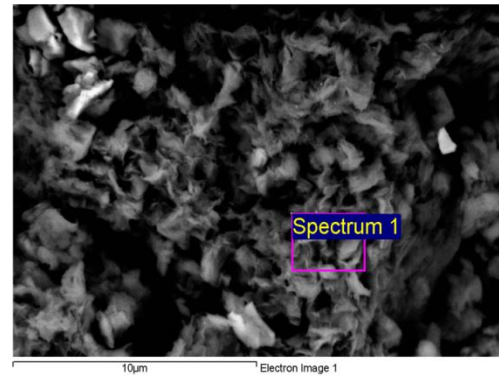
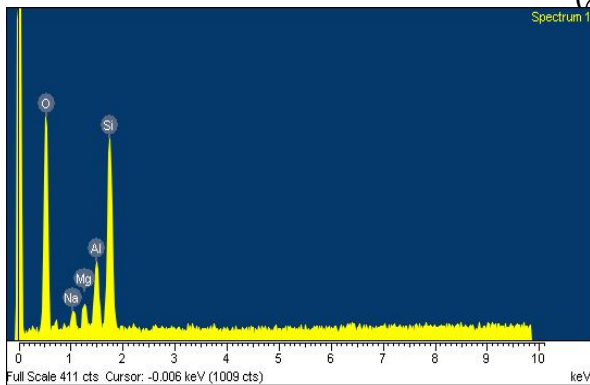
(الف)



(ب)

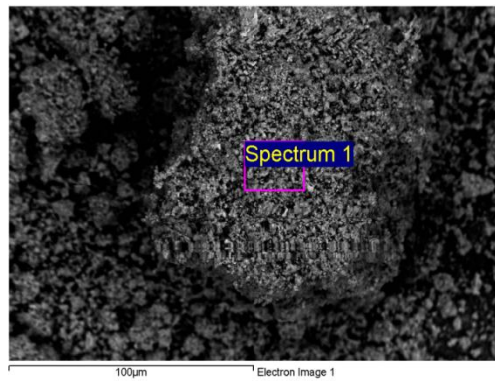
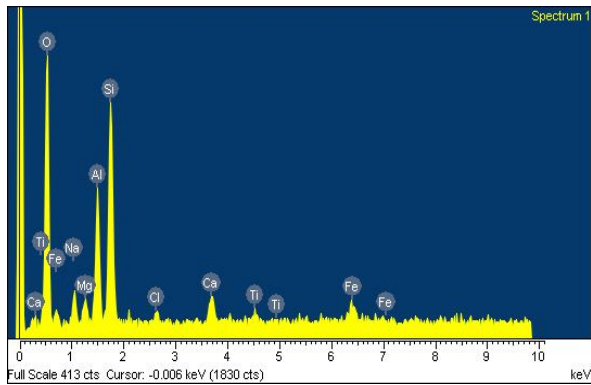


(ج)

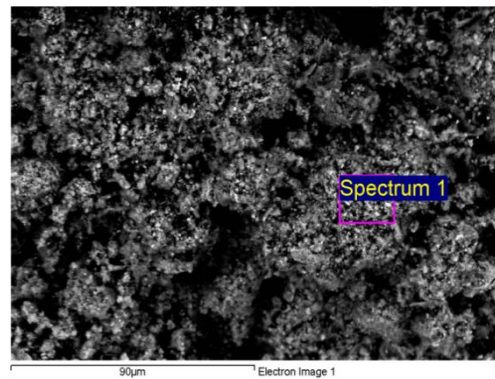
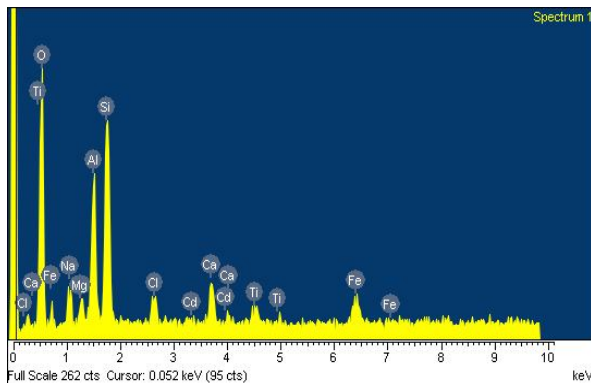


(د)

شکل ۵- تصاویر و آنالیزهای حاصل از SEM با سیستم EDS الف- گل قرمز خام، ب- گل قرمز تعدیل شده، ج- بنتونیت خام، د- بنتونیت سدیم دار شده



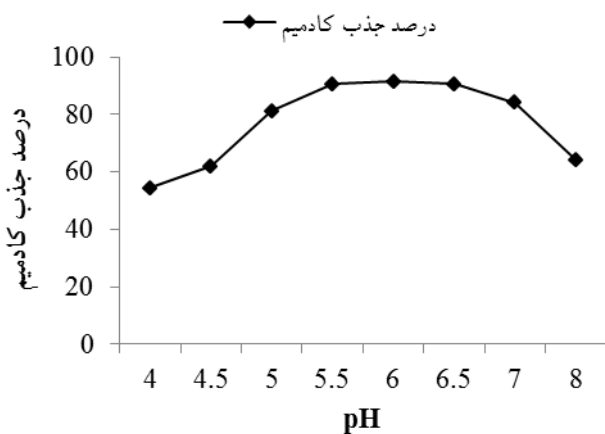
(الف)



(ب)

شکل ۶- تصاویر و آنالیزهای حاصل از SEM با سیستم EDS الف- رس پیلارد ، ب- رس پیلارد جذب کننده کادمیم

اقدام به سنجش میزان کادمیم باقیمانده در محلول شد. شکل ۸ اثر حرارت و زمان در میزان درصد جذب کادمیم را نشان می‌دهد.



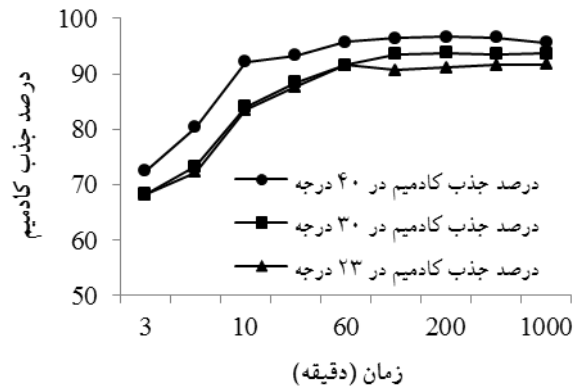
شکل ۷- درصد جذب کادمیم در بازه pH متفاوت توسط رس پیلارد شده

تأثیر زمان در حذف کادمیم و در مطالعات جذب سطحی بررسی گردید و مشخص شد که با افزایش زمان، درصد حذف افزایش می‌یابد تا جایی که به نقطه تعادل برسد. درصد حذف

برای بررسی تأثیر pH بر میزان جذب کادمیم توسط رس پیلارد، ابتدا غلظت اولیه ۱ میلی‌گرم در لیتر کادمیم آماده شد و با مقدار ۰/۲ گرم در لیتر از رس پیلارد در pH های ۳، ۳/۵، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ به مدت یک ساعت و در دمای محیط یعنی ۲۳ درجه سلسیوس بررسی گردید. سپس با استفاده از AAS، اقدام به سنجش میزان کادمیم باقیمانده در محلول شد. به منظور بررسی اثر pH، از HNO₃ و NaOH برای تنظیم pH در گستره‌ای که در بالا ذکر شد، استفاده گردید. شکل ۷ نشان دهنده درصد جذب کادمیم در pH های متفاوت توسط رس پیلارد است. در این شکل به خوبی مشخص است که بیشترین میزان جذب در محدوده pH برابر ۵/۵ تا ۶/۵ است که در این میان در pH برابر ۶ بیشترین درصد جذب وجود دارد. از pH ۶/۵ به بعد افت جذب به خوبی مشخص است.

برای بررسی تأثیر حرارت و زمان بر میزان جذب کادمیم با استفاده از رس پیلارد، دماهای ۲۳، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس در میزان جذب کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور واکنش محلول و دز جاذب در زمان‌های ۳، ۵، ۱۰، ۶۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله، pH در حد ۶ در نظر گرفته شد. سپس با استفاده از AAS

کادمیم در مقابل زمان در شکل ۸ به خوبی نشان داده شده است. این روند جذب تا ۶۰ دقیقه روند افزایشی دارد و در ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت می‌شود و در دقایق بعدی تفاوت فاحشی در میزان جذب مشاهده نمی‌گردد. حدود ۶۸ درصد جذب در ۳ دقیقه اول اتفاق افتاده و مقدار جذب با افزایش زمان افزایش می‌یابد. در شکل ۸ مشاهده می‌گردد که جذب در دماهای مختلف تقریباً روندی مشابه را دنبال می‌کند ولی بیشترین میزان جذب در ۲۰۰ دقیقه و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و معادل ۹۶/۶۹ درصد است.



شکل ۸- اثر حرارت و زمان در میزان درصد جذب کادمیم

برای مشخص کردن ظرفیت و مکانیسم جذب لازم است که ایزوترم‌های جذب نیز مورد بررسی قرار گیرند. بنابراین بعد از مشخص شدن میزان آرسنات جذب شده و غلظت آن در حالت تعادل، باید منحنی‌های ایزوترم نمونه‌ها بر اساس مدل‌های لانگمیر^۱ و فروندلیچ^۲ رسم و مشخص شود که از کدام مدل پیروی می‌کنند. شکل ۹ و ۱۰ منحنی‌های ایزوترم جذب و مطابقت آن با مدل لانگمیر و فروندلیچ در دماهای ۳۰ درجه سلسیوس برای نمونه‌های مورد نظر را نشان می‌دهند. رابطه لانگمیر به صورت زیر است

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} * \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

که در این رابطه

q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم و C_e غلظت جزء باقیمانده در فاز سیال (محلول) بر حسب میلی‌گرم در لیتر و a و b ثابت‌های لانگمیر هستند. این مدل بر سه پایه استوار است که عبارت‌اند از:

۱- تمام نقاط دارای توانایی جذب هموزن و یکنواخت هستند و قدرت جذب یکسانی دارند.

۲- ضخامت لایه جذب شده در تمام نقاط یکسان است.
۳- اگر مولکولی جذب یکی از محلها شد بر قدرت جذب سایر نقاط اثر ندارد.

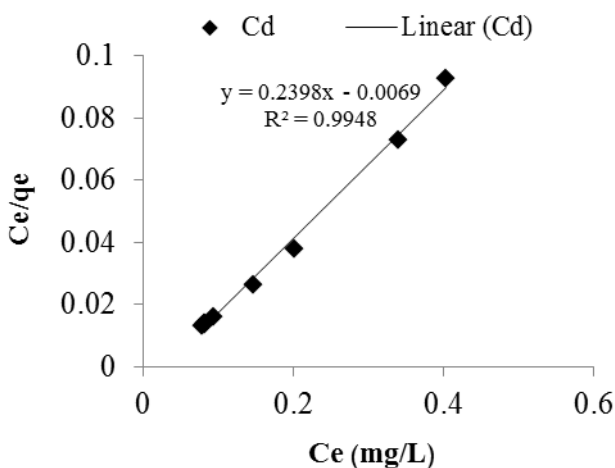
اگر مسیر رسم شده حاصل از نقاط، خطی شد، مکانیسم جذب بر اساس مدل لانگمیر است در غیر این صورت از آن تبعیت نمی‌کند [۱۴]. همان‌طور که در شکل ۹ مشخص است، درصد جذب در دمای ۳۰ درجه سلسیوس، روند خطی دارد (R^2 برابر ۰/۹۹۴) که از مدل لانگمیر به خوبی تبعیت می‌کند. البته هرچه مقدار R^2 به یک نزدیک‌تر باشد نشان دهنده آن است که مکانیسم جذب از مدل مزبور بیشتر پیروی می‌کند.

فروندلیچ مدل خود را بر این اساس در نظر گرفته است که مناطق جذب در جسم جامد، هتروژن (غیریکنواخت) هستند و قدرت جذب آنها متفاوت است. وی هیچ حدی برای میزان جذب قائل نبوده است و بنابراین مدل خود را به وسیله رابطه $q_e = KC_e^{1/n}$ بیان کرده است که شکل لگاریتمی آن به صورت زیر است

$$\log(q_e) = \log(K) + 1/n \log(C_e) \quad (4)$$

که در این رابطه

q_e و C_e همان پارامترهای لانگمیر هستند و n و K ثابت‌های فروندلیچ هستند. اگر مسیر حاصل از رسم نقاط بر اساس $\log(C_e)$ و $\log(q_e)$ خطی باشد، فرایند جذب از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند [۱۴]. شکل ۱۰ (R^2 برابر ۰/۹۴۹) نشان دهنده تبعیت روند جذب از مدل فروندلیچ هستند. این ایزوترم جذب نیز مانند ایزوترم جذب لانگمیر هرچه به یک نزدیک‌تر باشد، روند جذب بهتری را نشان می‌دهد.



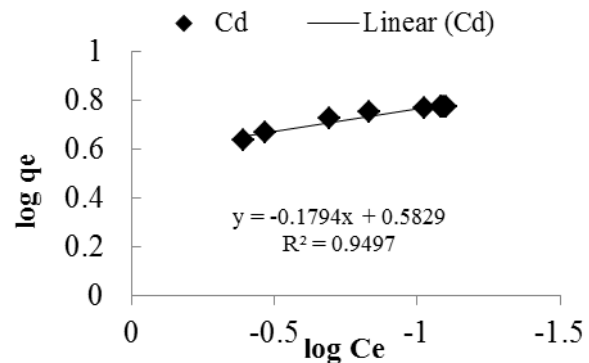
شکل ۹- مطالعه ایزوترم جذب لانگمیر برای کادمیم جذب شده در دمای ۳۰ درجه سلسیوس

¹ Langmuir
² Freundlich

سدیم دار شده نیز در اثر تعدیل با اسید استیک و سپس سدیم دار کردن آن، فضاهاى بین لایه‌ای به‌خوبی افزایش یافت که این امر در میزان جذب، بسیار مؤثر بوده است. در مورد جذب کادمیم از محلولهای آبی بهترین pH برای جذب کادمیم توسط رس پیلارد برابر ۶ به دست آمد. در محدوده pH ۵/۵ تا ۶/۵ بیشترین مقدار جذب را می‌توان شاهد بود و بعد از pH برابر ۶/۵، روند جذب یک حالت نزولی داشت. بیشترین درصد جذب کادمیم نیز ۹۶/۶۹ درصد به دست آمد که در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و در زمان ۲۰۰ دقیقه واکنش با جاذب حاصل گردید.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت شهرکهای صنعتی خراسان رضوی که بخشی از حمایت‌های مالی این پروژه را بر عهده داشتند قدردانی به عمل می‌آورند.



شکل ۱۰- مطالعه ایزوترم جذب فروندلیچ برای کادمیم جذب شده در دمای ۳۰°C

۴- نتیجه‌گیری

در تعدیل گل قرمز مورد بررسی مقادیر آهن و تیتان به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت ولی مقدار کلسیم کاهش پیدا کرد. سطح ویژه نیز به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش داشت. در بنتونیت

۶- مراجع

- 1- Razmara, M., and Ghafoori, M. (1997). *Fundamentals of clay mineralogy*, Published by Ferdowsi University of Mashhad, Kherad Vajeh Publications, Mashhad. (In Persian)
- 2- Merian, E. (1991). *Metals and their compounds in the Environment*, Occurrence Analysis and Biological Relevance UCH, Weintraen, New York.
- 3- Kawamura, S. (1991) *Integrated design of water treatment facilities*, 1st Ed., John Wiley and Sons, Inc., USA.
- 4- WHO. (2000). *Fifty-third report of the Joint FAO/WHO expert committee on food additives*, World Health Organization, Technical Report Series 896, Geneva, Switzerland.
- 5- Godt, J., Scheidig, F., Siestrup, C.G., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., and Groneberg D.A. (2006). "The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health." *J. of Occup. Med. Toxicol*, 1(22), 1-6.
- 6- Bergaya, F., and Lagaly, G. (2006) *Handbook of clay science*, Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier Ltd., USA.
- 7- Murray, H.H. (1999). "Applied clay mineralogy today and Tomorrow." *J. of Clay Minerals*, 34, 39-49.
- 8- Erdal, E. (2009). "Removal of basic dye by modified Unye bentonite." *Turkey J. of Hazardous Materials*, 162, 1355-1363.
- 9- Eric, J., Davies, D., and Jabeen, N. (2003). "The adsorption of herbicides and pesticides on clay minerals and soils. Part 2. Atrazine." *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 46, 57-64.
- 10- Li, J. (2010). "Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite." *J. of Hazardous Materials*, 174, 188-193.
- 11- Zhu, L., and R., Zhu. (2007). "Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water." *J. of Separation and Purification Technology*, 54, 71-76.
- 12- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., and Ismadji, S. (2009). "Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics." *J. of Water Research*, 43, 2419-2430.
- 13- Kubilay, Ş., Gürkan, R., Savran, A., and Şahan, T. (2007). "Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite." *J. of Adsorption*, 13, 41-51.
- 14- Saxena, S., Prasad, M., and Amritphale, S.S. (2001). "Navin chandra adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface." *J. of Separation and Purification Technology*, 24, 263-270.