

کارایی سپیولیت و بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در جذب سرب از محلول‌های آبی

حمیدرضا رفیعی^{*1} - مهران شیروانی² - طیبه بهزاد³

تاریخ دریافت: 1392/9/29

تاریخ پذیرش: 1393/4/3

چکیده

آلودگی زدایی آبهای آلوده به فلزات سنگین، نیاز زیادی به توسعه جاذبه‌های کارآمد برای این آلاینده‌ها ایجاد کرده است. این مطالعه، جذب سرب (Pb) بوسیله رس‌های سپیولیت (Sep) و بنتونیت (Bent) طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل‌تری‌متیل آمونیوم (CTMA⁺) برمید را گزارش می‌کند. رس‌های طبیعی و اصلاح شده با کاتیون‌های آلی (رس‌های آلی) با استفاده از روش‌های دستگاهی XRF، XRD، FTIR و SEM مشخصه‌یابی شدند. مطالعات جذب سرب در سیستم بسته انجام شد و تأثیر پارامترهای زمان تماس و غلظت اولیه سرب بر جذب سرب بوسیله جاذبه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر جذب سرب بوسیله سپیولیت (Sep)، سپیولیت اصلاح شده (CTMA-Sep)، بنتونیت (Bent) و بنتونیت اصلاح شده (CTMA-Bent) به ترتیب 83/26، 71/36، 56/25 و 37 mg g⁻¹ بدست آمد. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایش جذب برآزش داده شد. مدل فروندلیچ فرایند جذب سرب بوسیله جاذبه‌ها را بهتر توصیف نمود. سرعت جذب سرب بوسیله رس‌های اصلاح شده آهسته‌تر از رس‌های طبیعی بدست آمد. سینتیک جذب سرب بوسیله جاذبه‌ها با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. فرایند جذب سرب بوسیله رس‌های آلی از مدل پخشیدگی درون ذره‌ای تبعیت نمود. مدل‌های شبه مرتبه دوم و الوویچ به ترتیب داده‌های سینتیک جذب سرب بوسیله سپیولیت و بنتونیت طبیعی را بهتر توصیف نمودند. نتایج نشان داد که اصلاح سپیولیت و بنتونیت با سورفکتانت کاتیونی CTMA سبب کاهش ظرفیت جذب آنها برای سرب می‌شود.

واژه‌های کلیدی: جذب سرب، همدمای لانگمویر، سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم، بنتونیت، سپیولیت

مقدمه

سازای وارد آب‌های طبیعی و فاضلاب‌ها می‌شود. سرب تمایل به تجمع در بافت‌های زنده داشته و سبب بیماری‌ها و اختلالات بسیاری از قبیل کم خونی، سردرد، اسهال، اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، مغز و سیستم اعصاب مرکزی حتی در غلظت‌های کم می‌شود (22)، 25، 26، 30 و 46).

جذب، یک روش آسان، مؤثر و ارزان برای حذف سرب از فاضلاب‌ها می‌باشد (46). در میان مواد جاذب مختلف، کانی‌های رسی بدلیل خواص منحصر به فرد مانند سطح ویژه زیاد، ارزان و در دسترس بودن، ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و توانایی جذب قوی به طور گسترده جهت حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (25 و 46). رس‌ها می‌توانند فلزات سنگین را از طریق واکنش‌های تبادل یون و تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای⁴ از طریق گروه‌های $Si-O^-$ و $Al-O^-$ موجود در

در حال حاضر، آلودگی آب توسط فلزات سنگین بدلیل اثرات مضر آنها بر سلامت انسان و محیط زیست، تبدیل به یک نگرانی عمده شده است (22 و 25). وجود غلظت کم فلزات سنگین در مواد غذایی و آب آشامیدنی سبب اثرات مضر بر سلامت انسان در اشکال عنصری و همچنین در ترکیب با مواد دیگر می‌شود. در میان فلزات سنگین مختلف، سرب (Pb) به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود و اغلب از منابع مختلف مانند زهکش معادن، کارخانه‌های باتری سازی، ذوب سرب، رنگ‌های حاوی سرب، کودهای فسفاتی و صنایع مهمات

1 و 2 - دانش‌آموخته کارشناسی ارشد و دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

* - نویسنده مسئول: (Email: Rafiee.84@gmail.com)

3- استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

معدنی) معمولاً مشکل‌تر از آبهای آلوده به یک آلاینده منفرد است، زیرا فلزات و ترکیبات آلی دارای رفتار و خصوصیات انتقالی متفاوتی در خاک و آب می‌باشند (21، 31 و 32). با توجه به توانایی خوب رس‌های اصلاح شده با سورفکتانت‌های کاتیونی برای جذب آلاینده‌های غیرقطبی و آلی، چنانچه این رس‌های آلی بتوانند فلزات سنگین را جذب نمایند، می‌توانند به عنوان جاذب‌هایی با کارایی بالا برای سیستم‌های مخلوط حاوی آلاینده‌های غیرقطبی آلی و فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرند. اخیراً، علاقه زیادی برای استفاده از این نوع مواد بدلیل توانایی زیاد آنها در جذب انواع مختلف آلاینده‌ها (ترکیبات غیرقطبی آلی، کاتیون‌های معدنی و آنیون‌های معدنی) و هزینه نسبتاً کم آنها نشان داده شده است (11). در مطالعه‌ای کارایی بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت‌های کاتیونی HDTMA و BTEA³ برای جذب همزمان بنزن⁴ و فلزات سنگین سرب، کادمیم، روی و جیوه مورد بررسی قرار گرفت (32) و این چنین گزارش گردید که هر دو رس اصلاح شده قادرند به طور همزمان بنزن و هر کدام از فلزات سنگین را جذب نمایند. در مطالعه دیگری جذب همزمان کروم (Cr(VI)) و فنیل⁵ توسط رس قرمز اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA بررسی شد و مشخص گردید که این رس مقادیر قابل توجهی کروم و فنل را پس از اصلاح با سورفکتانت جذب می‌نماید (16). طبق گزارش جوویک-جوویسیک و همکاران (21)، مقدار سرب جذب شده در سیستم مخلوط (دو جزئی) سرب و رنگ اسید اورانژ⁶ و سیستم حاوی سرب (تک جزئی) بوسیله بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA تقریباً برابر می‌باشد و حضور اسید اورانژ¹⁰، جذب سرب را متوقف نمی‌کند و این بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف همزمان آلاینده‌های آلی و معدنی مورد استفاده قرار گیرد.

هدف تحقیق حاضر، بررسی جذب سرب از محلول‌های آبی بوسیله سپیولیت (Sep) و بنتونیت طبیعی (Bent) و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی CTMAB می‌باشد. هرچند مطالعات متعددی در مورد جذب سرب توسط انواع مختلفی از مواد جاذب گزارش شده است، مطالعه جذب سرب بوسیله رس‌های سپیولیت و بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کمتر مورد توجه قرار گرفته است و بنابراین مهم می‌باشد، زیرا این مواد ممکن است در حذف کاتیون‌ها، آنیون‌ها و ترکیبات غیرقطبی آلی به طور همزمان و در یک سیستم مخلوط مورد استفاده قرار گیرند.

لبه ذرات رس جذب نمایند (7).

رس‌های اصلاح شده با مولکول‌های آلی توسط جایگزینی کاتیون‌های تبادلی معدنی (Ca^{2+} , Na^{+}) موجود در سطوح کانیهای رس طبیعی با کاتیون‌های آلی (کاتیون‌های کواترنری آمونیوم¹) ساخته می‌شوند (12 و 31). رس‌های اصلاح شده نسبت به رس‌های طبیعی آگریز بوده و به عنوان جاذب‌های بسیار خوب برای جذب انواع مختلف مولکول‌های آلی و غیرقطبی شناخته شده‌اند. بر این اساس، این رس‌های اصلاح شده برای آلودگی زدایی خاک و آبهای آلوده به آلاینده‌های آلی پیشنهاد شده‌اند (12 و 31). مطالعات زیادی در مورد جذب ترکیبات آلی غیرقطبی توسط رس‌های آلی به عنوان تابعی از نوع و میزان کاتیون‌های آلی (سورفکتانت²) انجام شده است (4 و 47)، اما مطالعات اندکی جذب فلزات سنگین را بوسیله رس‌های اصلاح شده با سورفکتانت‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند (12، 21 و 31). برخی از این مطالعات نشان داده‌اند که رس‌های اصلاح شده توانایی جذب یون‌های فلزی را دارند. به عنوان نمونه، سعدانی و همکاران (1) جذب سرب و کادمیم را توسط ژئولیت (کلینوپتیلولیت) طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید (HDTMA) بررسی کردند که نتایج این محققان افزایش راندمان جذب سرب و کادمیم پس از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی به ترتیب از 4/2 و 5/3 درصد به 71/6 و 75 درصد نشان داد. یو و همکاران (45) گزارش کردند که جذب کادمیم توسط بنتونیت طبیعی و بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید (HDTMA) مشابه است و این چنین حدس زده شد که اصلاح بنتونیت با کاتیون‌های آلی کواترنری آمونیوم تأثیر منفی بر جذب فلز کادمیم نداشته است. در مطالعه دیگری نیز افزایش جذب سرب بوسیله ژئولیت پس از اصلاح با سورفکتانت‌های کاتیونی تتراپروپیل آمونیوم برمید (TPABr)، تترابوتیل آمونیوم برمید (TBABr) و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTMAB) گزارش شده است (2). همچنین، جاذب‌های دیگری از جمله کربن فعال با سورفکتانت‌های کاتیونی اصلاح گردیده و ظرفیت جذب آنها برای فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته است (28، 29 و 44). به عنوان مثال، ندیم و همکاران (28 و 29) جذب سرب و کادمیم را توسط کربن اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTMAB) بررسی کردند و دریافتند که جذب سرب پس از اصلاح با CTMAB از 79 درصد به 98 درصد و جذب کادمیم از 73 به 98 درصد افزایش یافت.

در بسیاری از پساب‌ها اغلب هر دو نوع آلاینده‌های آلی و معدنی وجود دارد. آلودگی زدایی آبهای آلوده به آلاینده‌های مخلوط (آلی و

3- Benzyltriethylammonium

4- Benzene

5- Phenol

6- Dye Acid Orange 10

1- Quaternary ammonium cations

2- Surfactant

مواد و روش‌ها

مواد

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از نوع آزمایشگاهی بود و در تمامی آزمایشات از آب مقطر استفاده گردید. بنتونیت طبیعی از منطقه مهرگان واقع در استان اصفهان و سیپولیت از معدنی در استان یزد تهیه گردید. رسها ابتدا آسیاب و سپس با استفاده از هاون کوبیده و نرم شد و از الک 270 مش (0/05 میلی‌متر) عبور داده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی¹ (CEC) سیپولیت و بنتونیت به روش استات سدیم (37) به ترتیب 2/5 و 66 سانتی‌مول بار مثبت بر کیلوگرم رس (Cmol⁺/kg clay) تعیین گردید. جهت تهیه محلول استوک² حاوی 1000 میلی‌گرم سرب در لیتر از نمک نترات سرب (Merck) استفاده شد و سپس برای آزمایشات هم‌دما و سینتیک رقیق سازی انجام گرفت. محلول استوک برای هر آزمایش به صورت تازه تهیه شد.

سورفکتانت کاتیونی N-ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTMAB) با فرمول شیمیایی (C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br) ساخت شرکت Merck با خلوص 99 درصد و وزن مولکولی 364/46 گرم بر مول مورد استفاده قرار گرفت. ساختار مولکولی و ابعاد سورفکتانت کاتیونی CTMA⁺ در شکل 1 نشان داده شده است.

آماده‌سازی رسهای اصلاح شده

جهت تهیه بنتونیت و سیپولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی (CTMA-Bent و CTMA-Sep)، 20 گرم از هر کدام از رسها در 300 میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و 6 میلی‌لیتر اسید کلریدریک 0/01 مولار نیز به هر کدام اضافه گردید. مخلوطهای مورد نظر تا 70 درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس محلول 0/05 مولار کاتیون آلی ستیل تری متیل آمونیوم متناسب با 2 برابر CEC رسها به مخلوطها اضافه و به مدت 12 ساعت در 70 درجه سانتی‌گراد با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شدند. پس از گذشت این مدت، مخلوط رسها سانتریفیوژ و چندین بار با آب مقطر گرم شستشو داده شد و عدم وجود یون برمید با استفاده از تست AgNO₃ بررسی گردید و در نهایت رسهای اصلاح شده در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت خشک، آسیاب و از الک 0/05 میلی‌متر عبور داده شدند.

شناسایی جاذبها

ترکیب شیمیایی سیپولیت و بنتونیت طبیعی به روش فلورسانس

پرتو ایکس³ (XRF) بدست آمد که نتایج آن در جدول 1 نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه XPert highscore Philips PANalytical diffractometer در محدوده زوایای تفرق (2θ) 4 تا 40 درجه تهیه گردید (40 kV, 40 mA, CuKα radiation). طیف‌های مادون قرمز با تبدیل فوریه⁴ (FTIR) نمونه‌ها با استفاده از روش قرص‌های فشرده شده پتاسیم برمید (KBr) در محدوده عدد موج 400 تا 4000 بر سانتی‌متر توسط دستگاه JASCO FT-IR 460 spectrometer در دمای اتاق ثبت گردید. مورفولوژی سیپولیت و بنتونیت با استفاده از روش تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی⁵ (Hitachi S4160 FE-SEM) از نمونه‌ها با پوشش طلا انجام گرفت.

همدماهای جذب سرب

آزمایشات جذب سرب در حالت بسته⁶، تحت شرایط pH طبیعی و دمای 25 درجه سانتی‌گراد در محلول الکترولیت 0/01 مولار کلسیم کلرید مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین هم‌دماهای جذب سرب، 0/15 گرم از هر کدام از جاذبها در سه تکرار در ظروف سانتریفیوژ از جنس پلی‌اتیلن توزین و به هر کدام 20 میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت‌های متفاوت (50، 100، 200، 400، 600 و 800 میلی‌گرم در لیتر) افزوده شد. برای هر سطح غلظت به کار رفته، نمونه شاهد بدون حضور جاذب نیز مورد استفاده قرار گرفت. تعلیق نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در 180 دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از گذشت این زمان، تعلیق‌ها با دور 2500rpm به مدت 10 دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول تعادلی از بخش جامد جدا گردید. در انتها، غلظت تعادلی سرب در محلول‌ها بوسیله دستگاه جذب اتمی (PerkinElmer AAnalyst 200) در طول موج 283/3 نانومتر تعیین گردید.

مقدار یون‌های سرب جذب شده بوسیله جاذبها، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقی‌مانده با استفاده از معادله 1 محاسبه و به صورت تابعی از غلظت تعادلی ترسیم گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

درصد جذب یون‌های سرب نیز از تفاضل غلظت اولیه و تعادلی با استفاده از معادله زیر بدست آمد:

$$\text{Sorption}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

3- X-Ray Fluorescence

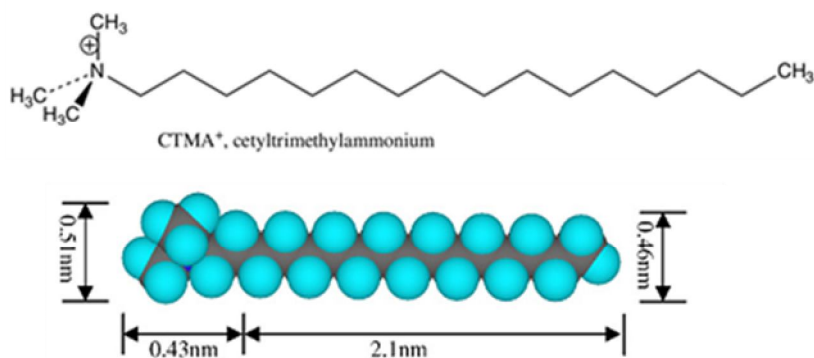
4- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

5- Scanning Electron Microscopy

6- Batch

1- Cation Exchange Capacity

2- Stock



شکل 1- ساختار شیمیایی و ابعاد سورفکتانت کاتیونی CTMA⁺ (47)

جدول 1- نتایج تجزیه عنصری سپیولیت و بنتونیت طبیعی با استفاده از روش XRF

عنصر (درصد وزنی)									
Others	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	کانی رس
18/6	0/002	0/01	0/01	2/94	0/01	24/22	0/21	53/9	سپیولیت
11/86	0/13	1/69	0/51	1/79	2/04	2/37	13/24	66/37	بنتونیت

معادله فروندلیچ یک معادله با پایه تجربی است و جذب بر روی سطوح ناهمگن را نشان می‌دهد. شکل غیرخطی این معادله به صورت زیر می‌باشد (38):

$$q_e = K_F C_e^N \quad (5)$$

که در آن K_F ثابت فروندلیچ (mg g^{-1}) و شاخصی از ظرفیت جذب می‌باشد. هر چه K_F بزرگتر باشد، ظرفیت جذب یون‌های سرب بیشتر است. N (بدون واحد) نیز ثابت فروندلیچ بوده و نشان دهنده شدت جذب می‌باشد.

سینتیک جذب سرب

آزمایشات سینتیک در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و در فاصله زمانی 30 تا 1440 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای آزمایشات سینتیک 0/15 گرم از جاذب‌ها با 20 میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت اولیه 500 میلی‌گرم بر لیتر در 180 دور بر دقیقه مخلوط گردید. پس از سپری شدن هر زمان، سوسپانسیون‌ها در 2500 دور بر دقیقه به مدت 10 دقیقه سانتریفیوژ و غلظت سرب در مایع رویی³ در زمان‌های مختلف (30، 60، 120، 240، 480، 960 و 1440 دقیقه) با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. برای اطمینان از عدم رسوب سرب بر روی دیواره ظروف سانتریفیوژ، نمونه‌های شاهد بدون حضور جاذب در زمان‌های مختلف نیز در نظر گرفته شد. مدل‌های سینتیکی مختلفی مانند شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم،

که در آن C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی سرب در محلول (mg L^{-1})، V حجم محلول سرب (L) و W جرم جاذب (g) مورد استفاده می‌باشد.

در این پژوهش مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ جهت توصیف داده‌های جذب به کار برده شد. شکل غیرخطی مدل لانگمویر به صورت زیر نشان داده می‌شود (38):

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

که در آن q_e مقدار سرب جذب شده توسط جاذب (mg g^{-1})، q_m حداکثر سرب جذب شده (mg g^{-1}) و K_L ثابت جذب لانگمویر مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و انرژی جذب (L mg^{-1}) می‌باشد و هر چه K_L بزرگتر باشد، این تمایل بیشتر است. ماهیت مطلوب جذب و خصوصیات ویژه همدمای لانگمویر را می‌توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی¹ یا پارامتر تعادلی (R_L) تشریح نمود (20):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

که در آن K_L ثابت تعادل مدل لانگمویر و C_0 غلظت اولیه یون‌های سرب می‌باشد. چنانچه مقادیر این پارامتر بین صفر و 1 باشد، فرایند جذب مطلوب می‌باشد (20).

1- Separation factor

2- Equilibrium parameter

2924/5 مربوط به سورفکتانت در طیف سپیولیت اصلاح شده، واکنش موفق سورفکتانت با سپیولیت را تأیید می کند (34).

آنالیز XRD

شکل 3 طیف های XRD بنتونیت طبیعی (Bent)، بنتونیت اصلاح شده (CTMA-Bent) و سپیولیت (Sep) را نشان می دهد. چنانچه در شکل 3-a ملاحظه می شود، بنتونیت عمدتاً شامل مونت-موریلونیت است. کریستوبالیت و کوآرتز نیز به مقدار کم در نمونه بنتونیت وجود دارند (36). جایجایی پیک رده اول (d_{001}) مونت-موریلونیت به سمت زوایای تفرق (2θ) کمتر به عنوان یک شاخص مناسب برای افزایش فاصله بین لایه های و تغییرات ساختاری مونت-موریلونیت می باشد (36). فاصله قاعده ای (d_{001}) مونت-موریلونیت $12/2 \text{ \AA}$ است، که معادل فاصله بین لایه های $2/6 \text{ \AA}$ می باشد (فاصله بین لایه های از تفاضل فاصله قاعده ای از ضخامت لایه رس $9/6 \text{ \AA}$) بدست می آید. فاصله قاعده ای مونت-موریلونیت بعد از اصلاح با سورفکتانت به $35/5 \text{ \AA}$ افزایش یافته که مطابق فاصله بین لایه های $25/9 \text{ \AA}$ می باشد. این افزایش در فاصله بین لایه های بنتونیت ($23/26$) نشان می دهد که زنجیرهای بلند سورفکتانت در فضای بین لایه ای مونت-موریلونیت از طریق تبادل کاتیونی وارد شده است (27 و 43). بر اساس گزارشی طول زنجیر سورفکتانت CTMAB، 25 \AA می باشد. بنابراین فاصله بین لایه ای $25/9 \text{ \AA}$ معادل آرایش پارافینی زنجیرهای آلکیل با تراکم بالا بین لایه های رس می باشد (5، 15 و 24). کاسووجو و همکاران (23) بنتونیت را با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم (CTMA^+) معادل با $1/5$ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) اصلاح کردند و نشان دادند فاصله قاعده ای بنتونیت بعد از اصلاح با سورفکتانت از $12/3 \text{ \AA}$ به $25/1 \text{ \AA}$ افزایش یافت.

در طیف مربوط به سپیولیت (شکل 3-b)، پیک قوی در $2\theta = 7/4$ ($12/3 \text{ \AA}$) مربوط به d_{001} سپیولیت می باشد (20 و 32). در نمونه مربوط به سپیولیت همچنین کوآرتز و دولومیت به صورت ناخالصی وجود دارند. با توجه به ساختار ویژه سپیولیت، اصلاح این رس با سورفکتانت های کاتیونی تأثیری بر ساختار این رس ندارد. بنابراین، از نمونه سپیولیت در این مطالعه طیف XRD گرفته نشد. بختیاری و همکاران (3) سپیولیت مورد استفاده در این مطالعه را با سورفکتانت کاتیونی N-cetylpyridinium اصلاح کردند که تفاوتی بین طیف های XRD سپیولیت اصلاح شده و طبیعی مشاهده نشد.

الوویدج و پخشیدگی درون ذره ای جهت برآزش بر داده های آزمایش برای پیش بینی پارامترهای سینتیک جذب سرب به کار برده شد. شکل غیرخطی مدل شبه مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می شود (25):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

که در آن q_t و q_e به ترتیب مقدار یون های فلزی جذب شده (mg g^{-1}) در زمان t (min) و در حالت تعادل و k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول می باشند. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت زیر بیان می شود (25):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

در این معادله k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بوده و q_t و q_e قبلاً تعریف شدند. علاوه بر این، سرعت اولیه جذب ($\text{h mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) با استفاده از معادله زیر تعیین شد (18):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (8)$$

شکل غیرخطی مدل الوویدج به صورت زیر نشان داده می شود (33):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (9)$$

که در آن β ثابت وا جذب (g mg^{-1}) و α سرعت جذب اولیه ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) می باشد. با افزایش در مقدار α و کاهش مقدار β ، سرعت واکنش افزایش می یابد.

معادله پخشیدگی درون ذره ای به صورت زیر نوشته می شود (33):

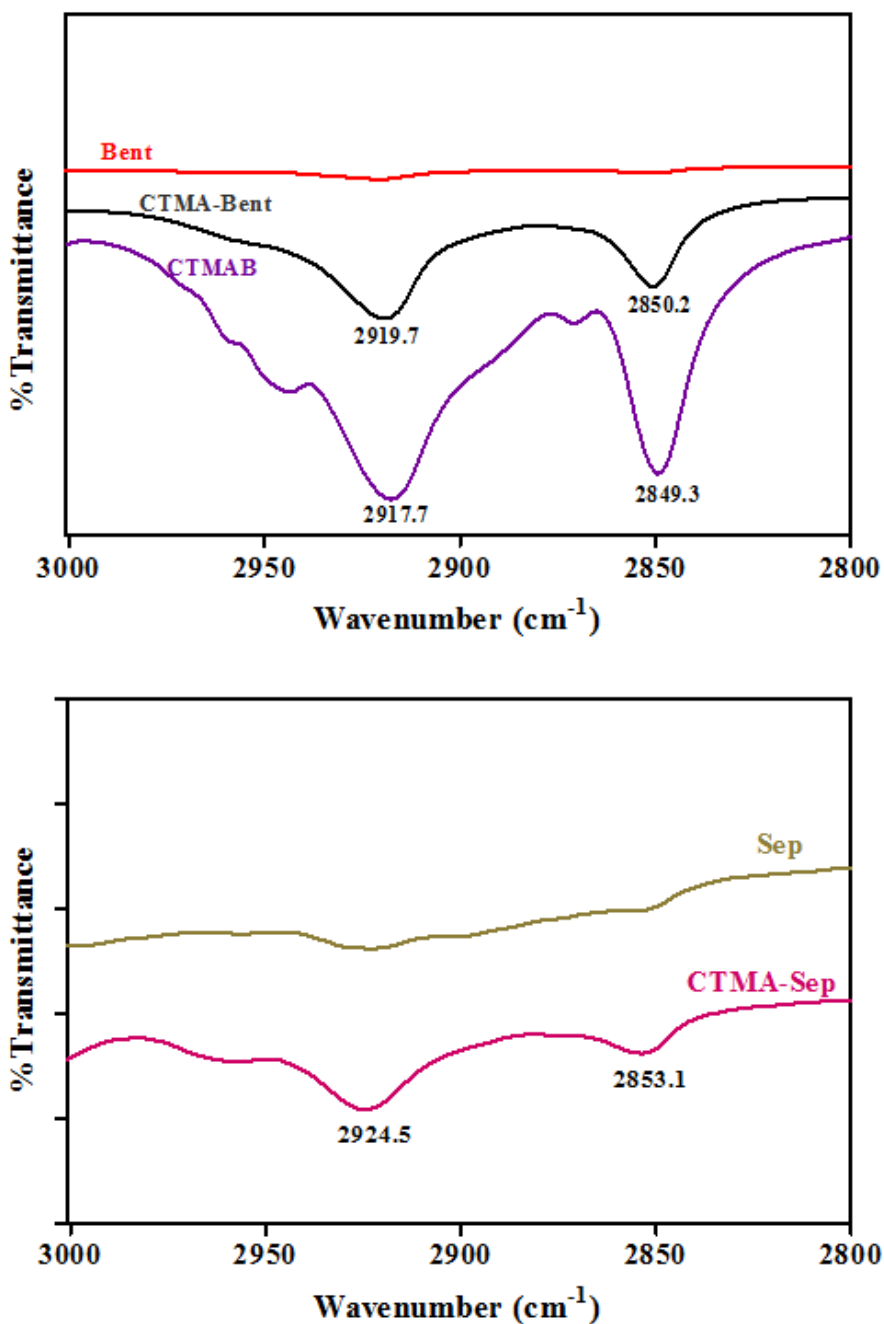
$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (10)$$

که q_t مقدار جذب (mg g^{-1}) در زمان t (min)، I عرض از مبدأ و k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$) ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره ای می باشد.

نتایج و بحث

طیف بینی FTIR

طیف های FTIR بنتونیت طبیعی (Bent)، سپیولیت (Sep)، بنتونیت اصلاح شده (CTMA-Bent)، سپیولیت اصلاح شده (CTMA-Sep) و سورفکتانت کاتیونی (CTMAB) در شکل 2 نشان داده شده است. مشاهده می شود که طیف های FTIR رس های اصلاح شده متفاوت از طیف رس های طبیعی می باشد. در طیف FTIR بنتونیت اصلاح شده، باندهای جذبی جدید $2850/2$ و $2919/7 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به نوسان کششی متقارن و نامتقارن CH_2 و CH_3 زنجیر آلکیل سورفکتانت می باشد (23 و 43). وجود این باندها نشان می دهد کاتیون های آلی CTMA^+ در سطوح و بین لایه های رس جذب شده اند (23). همچنین، حضور باندهای جذبی $2853/1$ و cm^{-1}



شکل 2- طیف‌های FTIR بنتونیت طبیعی (Bent)، سیپولیت (Sep)، بنتونیت اصلاح شده (CTMA-Bent)، سیپولیت اصلاح شده (CTMA-Sep) و سورفکتانت کاتیونی (CTMAB)

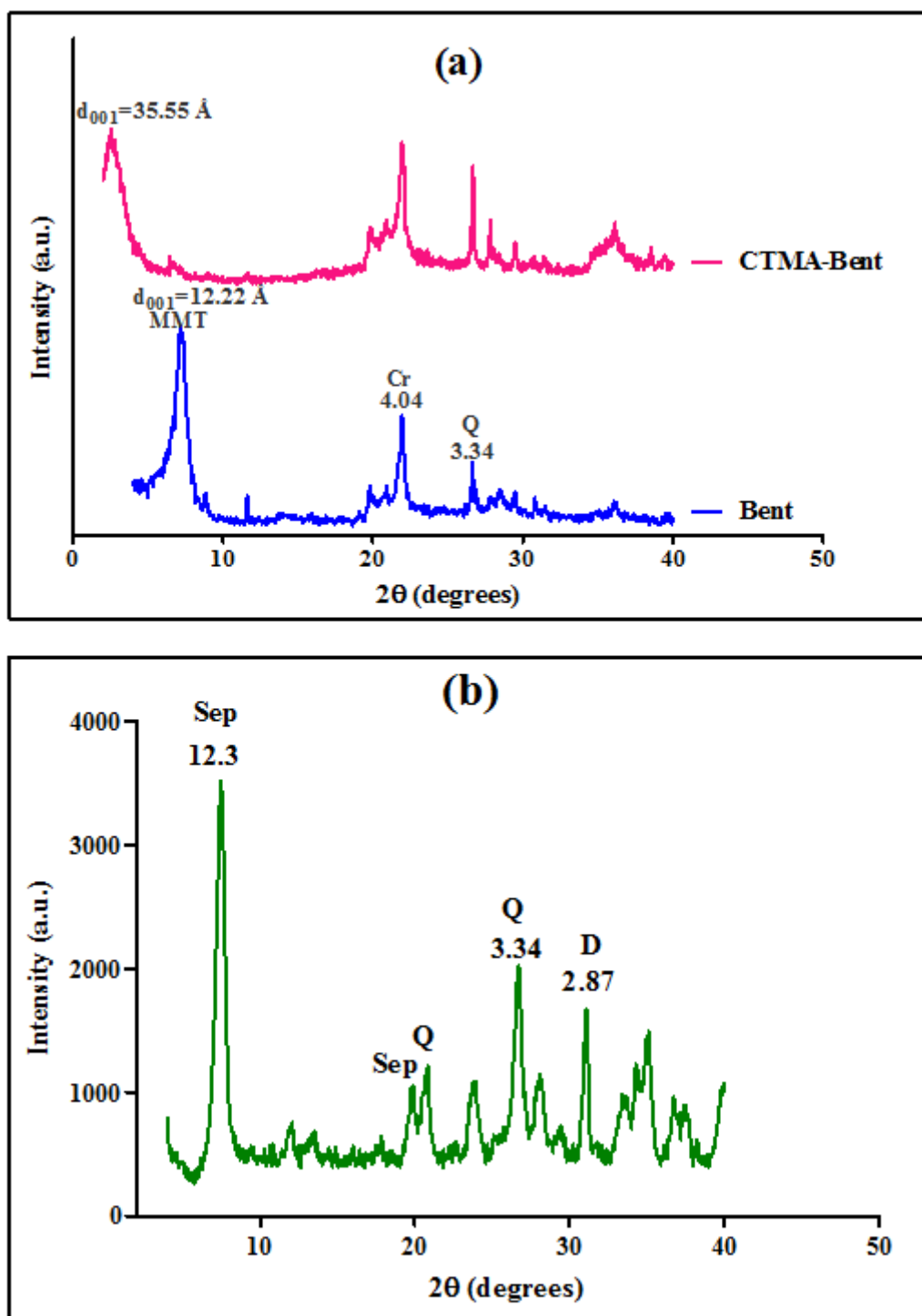
سورفکتانت کاتیونی HDTMA اصلاح نمودند و دریافتند که بعد از اصلاح با سورفکتانت، ساختار کریستالی رس بدون تغییر باقی می‌ماند و سورفکتانت تنها در سطح فیبرهای آتاپولجیت جذب می‌شود. مطالعه دیگری نیز عدم تغییر ساختاری سیپولیت را پس از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی HDTMA گزارش کرده است (14).

در مطالعه‌ای دیگر نیز عدم تغییرات ساختاری سیپولیت پس از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی DTMA¹ گزارش شده است (34). چن و ژائو (8) آتاپولجیت² را که ساختاری مشابه سیپولیت دارد با

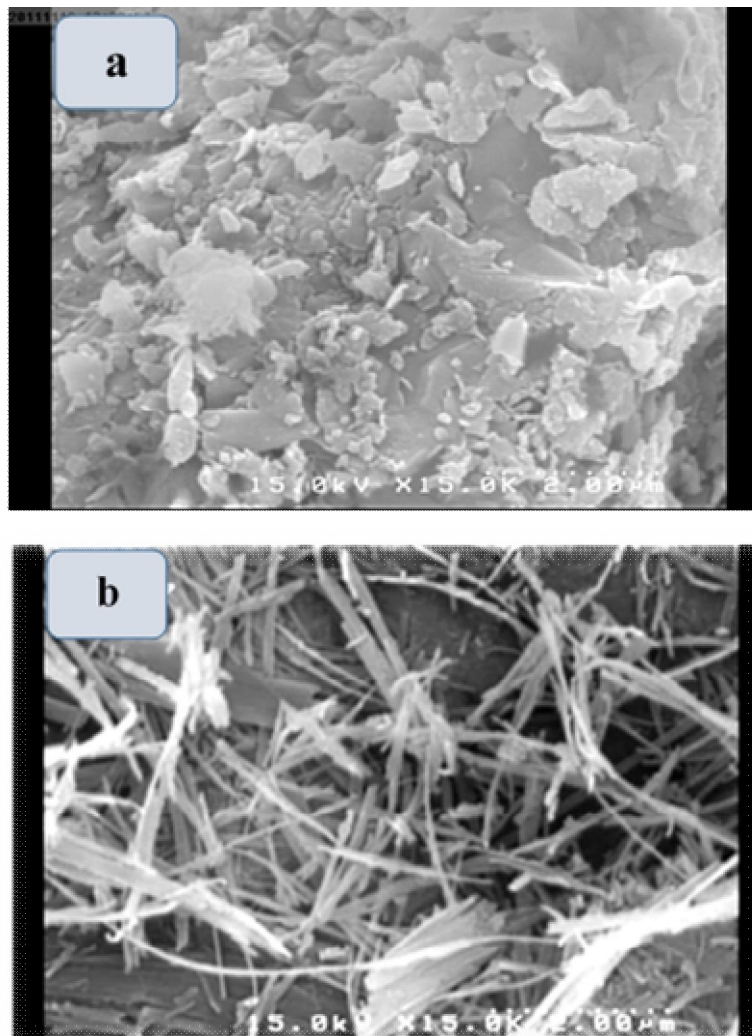
1- Dodecyltrimethylammonium
2- Attapulgit

همانگونه که ملاحظه می‌شود سیپولیت دارای مورفولوژی سوزنی شکل و بنتونیت دارای ذرات لایه‌ای می‌باشد.

مورفولوژی بنتونیت و سیپولیت در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 3- پراش‌نگاشت‌های اشعه ایکس (a) بنتونیت طبیعی (Bent) و اصلاح شده با سورفکتانت (CTMA-Bent) و (b) سیپولیت (Sep)
 (Q: کوارتز؛ MMT: مونت‌موریلونیت؛ D: دولومیت؛ Cr: کریستوبالیت)

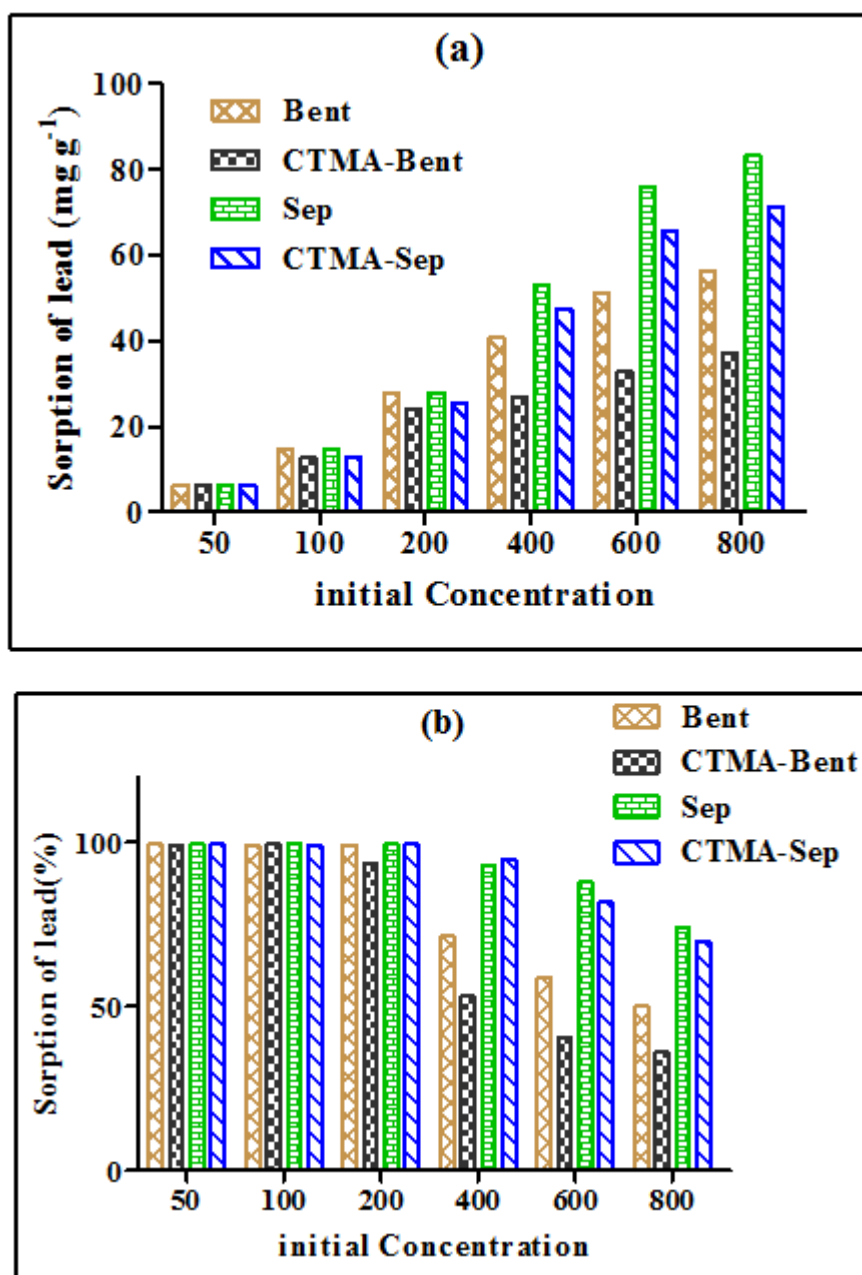


شکل 4- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (a) بنتونیت و (b) سپیولیت. (ولتاژ شتاب‌دهنده، 15 کیلوولت؛ بزرگنمایی 15000 برابر)

تأثیر غلظت اولیه سرب

شکل 5 تأثیر غلظت اولیه سرب را بر ظرفیت و درصد جذب سرب نشان می‌دهد. چنانکه در شکل 5-a مشاهده می‌شود، مقدار سرب جذب شده با افزایش غلظت اولیه سرب افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب سرب در غلظت اولیه 50 mg L^{-1} برای Sep، CTMA-Sep، Bent و CTMA-Bent به ترتیب $6/3$ ، $6/3$ ، $6/25$ و $6/25 \text{ mg g}^{-1}$ بدست آمد. با افزایش غلظت سرب به 800 mg L^{-1} ، ظرفیت جذب سرب بوسیله Sep، CTMA-Sep، Bent و CTMA-Bent به ترتیب به $83/26$ ، $71/36$ ، 56 و 37 mg g^{-1} افزایش یافت-CTMA) این رفتار می‌تواند بوسیله اشباع مکان‌های جذب روی جاذب‌ها با افزایش غلظت سرب توضیح داده شود. همچنین، با افزایش غلظت اولیه یون‌های سرب، نیروی محرکه یون‌های سرب به سمت مکان‌های جذب فعال بیشتر شده و بنابراین

مقدار یون‌های سرب جذب شده در واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد (17، 19 و 35). از سوی دیگر، با افزایش غلظت اولیه سرب، درصد جذب سرب بوسیله جاذب‌ها کاهش یافت. چنانکه در شکل 5-b مشاهده می‌شود، در غلظت اولیه کم ($50\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$) جاذب‌ها بیش از 99 درصد سرب را جذب نموده‌اند، اما با افزایش غلظت سرب به 800 mg L^{-1} ، درصد جذب سرب بوسیله Sep، CTMA-Sep، Bent و CTMA-Bent به ترتیب به $74/2$ ، $69/9$ ، $50/2$ و $36/3$ کاهش یافت. در غلظت‌های اولیه زیاد یون‌های سرب، اشباع مکان‌های فعال جذب موجود روی سطح جاذب‌ها مانع از اتصال بیشتر یون‌های سرب می‌شود و درصد جذب کاهش می‌یابد (19 و 35).



شکل 5- تأثیر غلظت اولیه سرب بر (a) ظرفیت جذب و (b) درصد جذب سرب بوسیله جاذب‌های رسی (غلظت جاذب 7/5 گرم بر لیتر و دما 25 درجه سانتی‌گراد)

همدمای جذب سرب

همدماهای جذب جهت بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها مهم هستند، زیرا چگونگی برهمکنش یون‌های سرب با جاذب‌ها را توصیف می‌کنند (42). شکل 6 هم‌دماهای جذب سرب بوسیله سیپولیت و بنتونیت طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت را نشان می‌دهد. پارامترهای بدست آمده از شکل غیرخطی مدل‌های همدمای

لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سرب بوسیله جاذب‌ها نیز در جدول 2 خلاصه گردیده است. مقدار حداکثر سرب جذب شده در شرایط آزمایش (q_{max}^{exp}) بوسیله Sep، CTMA-Sep، Bent و CTMA-Bet به ترتیب 83/26، 71/36، 56 و 37 mg g^{-1} می‌باشد که با حداکثر جذب بدست آمده از مدل لانگمویر (q_{max}^{cal}) روند مشابهی را نشان می‌دهند.

جدول 2- پارامترهای همدمای جذب سرب بوسیله جاذب‌های رسی در دمای 25 °C (غلظت جاذب 7/5 گرم بر لیتر و زمان 24 ساعت)

جاذب				مدل همدمای
CTMA-Sep	Sep	CTMA-Bent	Bent	q_{max}^{exp} (mg g ⁻¹)
71/36	83/26	37/00	56/25	
				لانگمویر
65/18	73/27	30/84	50/03	q_{max}^{cal} (mg g ⁻¹)
0/445	0/615	1/207	0/576	K_L (L mg ⁻¹)
0/958	0/935	0/916	0/935	^a R ²
6/437	9/362	4/378	6/127	^b SE
0/003-0/045	0/002-0/031	0/001-0/017	0/002-0/035	R _L
				فروندلیچ
20/31	22/48	12/98	16/44	K_F (mg g ⁻¹)
0/241	0/254	0/161	0/201	N
0/964	0/966	0/950	0/937	R ²
5/949	6/759	3/364	6/062	SE

a- determination coefficient, b- standard error

جوویک-جوویسیک و همکاران (21) جذب فلز کاتیونی سرب و آلاینده آلی رنگ اسید اورانژ 10 را بوسیله بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی HDTMA معادل با 0/2، 0/5، 1 و 2 برابر CEC مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که با افزایش میزان سورفکتانت از 0/2 به 2 برابر CEC، بنتونیت آبگریزتر شده و جذب سرب بیشتر کاهش می‌یابد، اما جذب رنگ اسید اورانژ افزایش می‌یابد. در مطالعه دیگری نیز کاهش جذب فلزات کاتیونی سرب و جیوه پس از اصلاح رس مونت‌موریلونیت با سورفکتانت‌های کاتیونی PTMA و HDTMA بدلیل عدم وجود گروه‌های عامل آلی که قادر به برهمکنش با فلزات باشند و رقابت کاتیون‌های آلی با فلزات برای مکانهای جذب روی سطح رسها گزارش شده است (12).

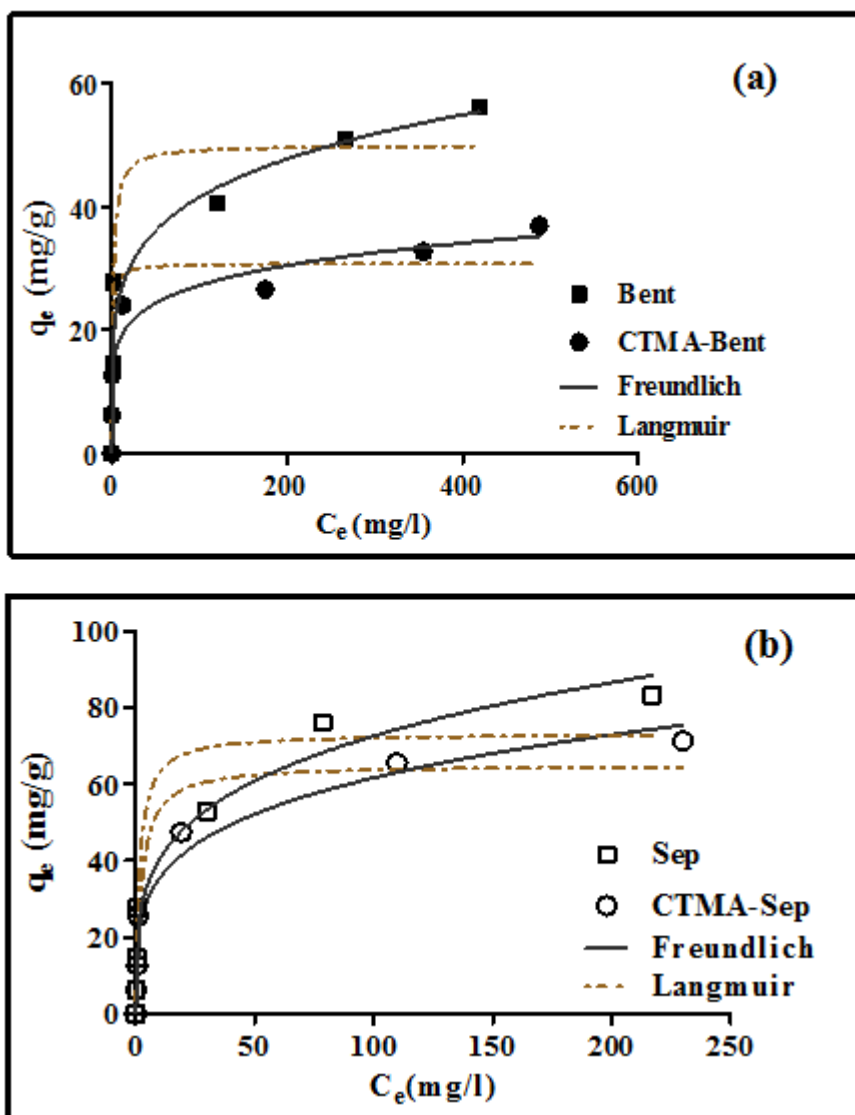
با توجه به ضرایب تبیین ارائه شده در جدول 2، مدل فروندلیچ توصیف بهتری از فرایند جذب سرب بوسیله جاذب‌ها ارائه می‌نماید. این حقیقت احتمالاً بدلیل توزیع ناهمگن مکان‌های فعال جذب روی سطح جاذب‌ها می‌باشد، زیرا فرض مدل فروندلیچ بر ناهمگنی سطح جاذب می‌باشد (6). مقادیر پارامتر N مدل فروندلیچ برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد است که نشان دهنده افزایش انرژی پیوند با تراکم سطح است و شرایط جذب مطلوب سرب را نشان می‌دهد (13) و (19). همچنین، مقادیر پارامتر N پس از اصلاح رسها با CTMA⁺ برای بنتونیت از 0/201 به 0/161 و برای سیپولیت از 0/254 به 0/241 کاهش یافت. از آنجا که پارامتر N مدل فروندلیچ با قدرت جذب³ ارتباط معکوس دارد (40)، این تغییرات نشان دهنده افزایش قدرت جذب سرب توسط رسها پس از اصلاح با CTMA⁺ است.

اصلاح رسهای طبیعی با کاتیون‌های CTMA⁺ سبب کاهش ظرفیت جذب سرب به میزان 14 درصد برای سیپولیت و 26 درصد برای بنتونیت گردید. از آنجایی که رسها به میزان 2 برابر CEC با سورفکتانت اصلاح گردیدند و بنتونیت دارای CEC بسیار بیشتری بود، مقدار بیشتری سورفکتانت کاتیونی برای اصلاح بنتونیت استفاده گردید، بنابراین درصد کاهش جذب سرب پس از اصلاح بنتونیت با سورفکتانت بیشتر است. توانایی جذب رسهای اصلاح شده برای جذب کاتیونهای معدنی با یافته‌های سایر محققان موافق است. اویاندل - کریور و همکاران (31) جذب سرب، کادمیم و روی را بوسیله کلسیم-بنتونیت و بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت‌های کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم (HDTMA-bent) و بنزیل تری اتیل آمونیوم (BTEA-bent) به عنوان تابعی از مقدار کاتیون‌های کوارترنری آمونیوم¹ معادل با 25، 50 و 100 درصد CEC بنتونیت بررسی کردند و دریافتند که با افزایش میزان کاتیون‌های سورفکتانت از 25 به 100% CEC، جذب سرب، کادمیم و مس بوسیله HDTMA-bent و BTEA-bent کاهش می‌یابد. آنان کاهش در جذب این فلزات را به ناتوانی یون‌های فلزی برای تبادل با یون‌های بزرگتر کوارترنری آمونیوم سورفکتانت موجود در روی سطوح داخلی و خارجی بنتونیت نسبت دادند. به عقیده این محققان با افزایش میزان سورفکتانت HDTMA از 25 به 100 درصد، بار سطحی بنتونیت مثبت‌تر می‌شود و نقطه صفر بار الکتریکی² (ZPC) افزایش می‌یابد که سبب کاهش جذب فلزات کاتیونی سرب، کادمیم و مس می‌شود. در مطالعه دیگری

1- Quaternary ammonium cation loading

2- Zero Point of Charge

3- Sorption strength



شکل 6- مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ به کار رفته برای (a) جذب سرب بوسیله بنتونیت طبیعی (Bent) و اصلاح شده (CTMA-Bent) و (b) جذب سرب بوسیله سیپولیت طبیعی (Sep) و اصلاح شده (CTMA-Sep)

800 میلی‌گرم در لیتر به ترتیب 5/2-7/4، 5/5-7/2، 5/8-8/3 و 5/1-7/3 بدست آمد که به تدریج با افزایش غلظت کاهش یافت.

سینتیک جذب سرب

داده‌های سینتیک می‌توانند برای تعیین زمان مورد نیاز برای برقراری تعادل جذب مورد استفاده قرار گیرند و یکی از خصوصیات مهم برای تعیین کارایی فرایند جذب می‌باشند. شکل 7 تأثیر زمان تماس را بر درصد جذب سرب بوسیله جاذب‌های رسی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که سرعت جذب سرب بوسیله جاذب‌ها در شروع فرایند جذب سریع می‌باشد، زیرا در ابتدا مکان‌های جذب بیشتر در

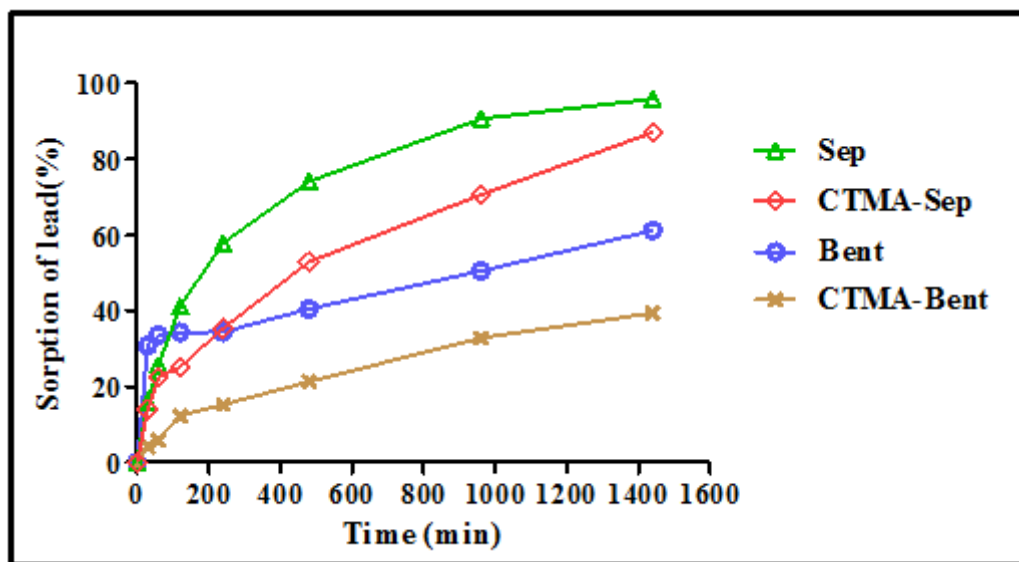
مقادیر K_F مدل فروندلیچ که شاخصی از ظرفیت جذب می‌باشد، پس از اصلاح رس‌ها با سورفکتانت برای بنتونیت از 16/44 به 12/98 و برای سیپولیت از 22/48 به 20/31 کاهش یافت که با روند بدست آمده در مورد q_{max}^{cal} و q_{max}^{exp} مطابقت دارد. مقادیر R_L بدست آمده (جدول 2) برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد می‌باشد که نشان دهنده جذب مطلوب سرب بوسیله این جاذب‌ها می‌باشد (33). مقادیر خیلی کوچک R_L نشان می‌دهد که جذب سرب روی جاذب‌ها به انرژی خیلی کمی نیاز دارد (18).

مقادیر pH تعادلی محلول‌های رویی پس از جذب سرب توسط Sep، CTMA-Sep، Bent و CTMA-Bent در دامنه غلظت 50-

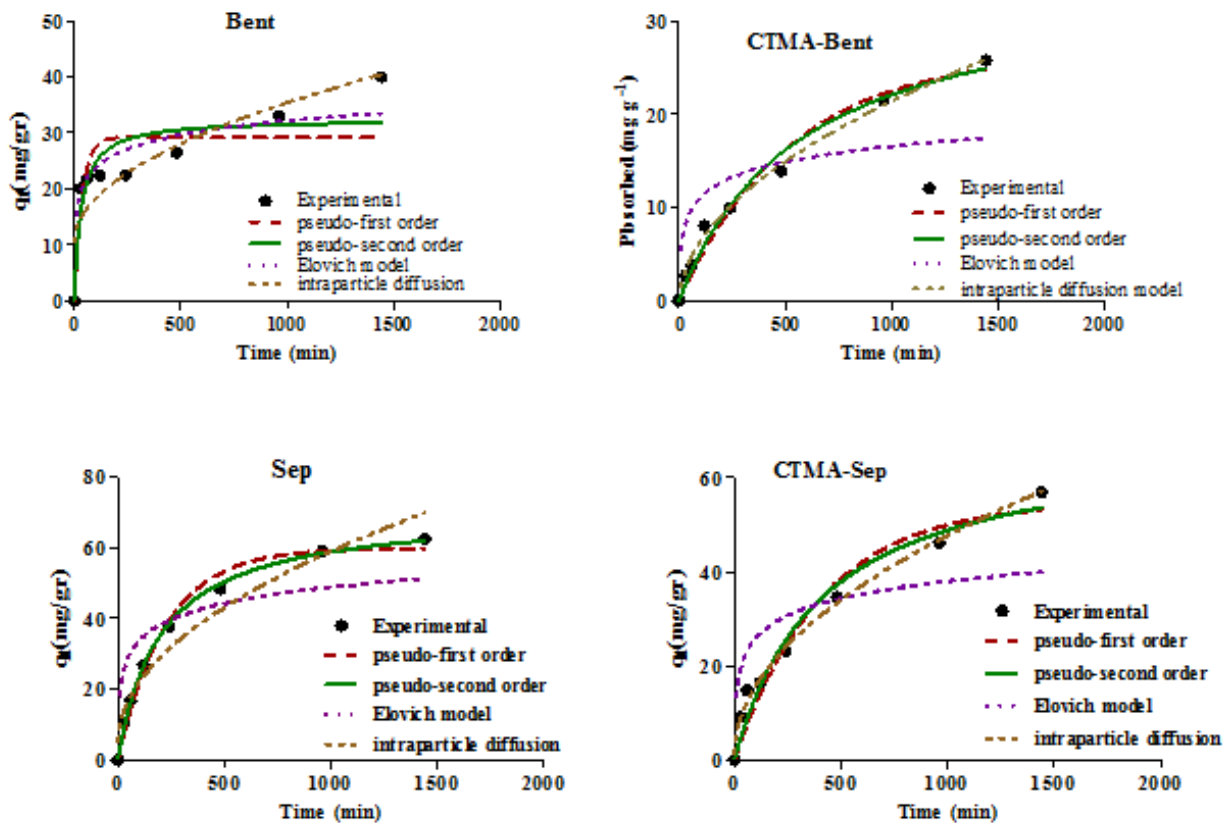
نشان می‌دهند (10). مقادیر ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول (k_1) و شبه مرتبه دوم (k_2) پس از اصلاح رسها با سورفکتانت کاهش یافته که نشان دهنده کاهش سرعت جذب سرب بوسیله رسهای اصلاح شده می‌باشد و به زمان بیشتری برای برقراری تعادل نیاز دارند. همچنین، مقدار سرعت اولیه جذب (h) پس از اصلاح رسها با سورفکتانت برای بنتونیت اصلاح شده از 0/624 به 0/060 و برای سیپولیت اصلاح شده از 0/350 به 0/168 کاهش یافت که نشان دهنده کاهش سرعت جذب سرب بوسیله جاذبه‌های اصلاح شده با کاتیون‌های آلی می‌باشد. بنتونیت و سیپولیت اصلاح شده بهترین برآزش را با مدل پخشیدگی درون ذره‌ای نشان دادند که حاکی از تأثیر بیشتر فرایندهای پخشیدگی درون ذره‌ای برای جذب سرب توسط این جاذبه‌ها می‌باشد. زمانی که سینتیک جذب وابسته به پخشیدگی درون ذره‌ای باشد، با پیشرفت فرایند جذب، مکانهای جذب به تدریج پُر شده و منجر به آهسته شدن سرعت جذب می‌شود (39). مقدار پارامتر ثابت I مدل پخشیدگی درون ذره‌ای اطلاعاتی در ارتباط با ضخامت لایه مرزی (غشاء) در اختیار قرار می‌دهد (6). مقادیر بزرگتر I نشان می‌دهد که انتشار سطحی یا غشایی نسبت به پخشیدگی درون ذره‌ای نقش بیشتری به عنوان مرحله محدودکننده سرعت دارد (6 و 41). مقادیر پارامتر I بعد از اصلاح رسها کاهش یافته است. این نشان می‌دهد که پخشیدگی درون ذره‌ای در رسهای اصلاح شده از اهمیت بیشتری برخوردار است.

دسترس هستند و یونهای سرب به راحتی روی این مکانها جذب می‌شوند و پس از آن جذب سرب به تدریج کند می‌شود. با افزایش زمان تماس درصد جذب سرب بوسیله جاذبه‌ها افزایش یافت و پس از گذشت 24 ساعت از شروع آزمایش Sep، CTMA-Sep، Bent و CTMA-Bent به ترتیب 87/05، 95/83، 61/22 و 39/43 درصد سرب را جذب نموده‌اند (Sep > CTMA-Sep > Bent > CTMA-Bent). در شکل 7 ملاحظه می‌شود که در مدت زمان آزمایش، جذب سرب بوسیله جاذبه‌ها به تعادل نرسیده است و به بیش از 24 ساعت برای برقراری تعادل نیاز دارند. به گزارش جوویک-جوویسیک و همکاران (21)، اصلاح بنتونیت با سورفکتانت HDTMA سبب افزایش زمان برقراری تعادل برای جذب سرب می‌شود.

شکل 8 مدل‌های سینتیک برآزش داده شده بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبه‌های رسی را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده بوسیله برآزش شکل غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای نیز در جدول 3 خلاصه گردیده است. مدل شبه مرتبه دوم با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به مدل شبه مرتبه اول، جذب سرب بوسیله جاذبه‌ها را بهتر توصیف نمود و برای جذب سرب بوسیله سیپولیت به عنوان بهترین مدل انتخاب گردید که دلالت بر جذب شیمیایی سرب دارد (6). جذب سرب بوسیله بنتونیت بهترین برآزش را با مدل الوویچ نشان داد. مطابق فرضیات مدل الوویچ، مکان‌های فعال جاذبه ناهمگن می‌باشند و بنابراین انرژی فعال‌سازی متفاوتی برای جذب شیمیایی



شکل 7- تأثیر زمان تماس بر جذب سرب بوسیله جاذبه‌ها (دما 25°C و غلظت اولیه سرب، 500mg L⁻¹)



شکل 8- مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها (غلظت اولیه، 500 mg L^{-1} و دما 25°C)

(مقدار سرب جذب شده در زمان t) در مقابل $t^{0.5}$ خطی باشد، پخشیدگی درون ذره‌ای در فرایند جذب درگیر است و اگر این خط از مبدا بگذرد، پخشیدگی درون ذره‌ای تنها مرحله محدودکننده سرعت است. در مواردی که نمودار q_t در برابر $t^{0.5}$ به صورت چند خطی باشد، دو یا چند مرحله فرایند جذب را کنترل می‌کند (6، 9 و 41). چند خطی بودن نمودارهای جذب سرب بوسیله سپیولیت و بنتونیت نشان می‌دهد که جذب سرب بوسیله این جاذبها در 2 تا 3 مرحله رخ داده است (شکل 9). بخش تندتر اولیه در نمودارها نشان دهنده پخشیدگی سطحی یا غشایی می‌باشد. بخش خطی دوم نشان دهنده مرحله جذب تدریجی است که پخشیدگی درون ذره‌ای محدودکننده سرعت می‌باشد. مرحله تعادل در این نمودارها مشخص نیست، چون به زمان بیشتری برای برقراری تعادل نیاز است. از آنجا که نمودارها از مبدا عبور نکرده‌اند، پخشیدگی درون ذره‌ای تنها مرحله محدودکننده سرعت نیست. نمودارهای جذب سرب بوسیله سپیولیت و بنتونیت اصلاح شده به صورت یک خط است که تقریباً از مبدا عبور کرده که نشان دهنده این می‌باشد که پخشیدگی درون ذره‌ای اصلی‌ترین مرحله کنترل کننده جذب سرب بوسیله این جاذبها است (شکل 9).

درک مکانیسم‌های جذب، تعیین مرحله محدودکننده سرعت جذب را تسهیل می‌کند. همچنین این اطلاعات می‌توانند جهت بهینه‌سازی طراحی جاذبها و شرایط جذب مورد استفاده قرار گیرند. سرعت کلی جذب را می‌توان توسط سه مرحله زیر توضیح داد (6 و 41): 1- پخشیدگی غشایی یا سطحی¹ که در آن جذب شونده از توده محلول از طریق غشاء مایع به سطح خارجی جاذب منتقل می‌شود، 2- پخشیدگی منفذی یا درون ذره‌ای² که در آن جذب شونده به داخل منافذ جاذب حرکت می‌کند، و 3- جذب حل شونده روی سطوح درونی منافذ و فضاهای موئینگی جاذب. از آنجا که مرحله جذب (مرحله آخر) بسیار سریع است، فرض می‌شود که این مرحله سینتیک کلی را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. مرحله تعیین کننده سرعت جذب که همواره سرعت کلی جذب را تعیین می‌کند، کندترین مرحله است. بنابراین، پخشیدگی سطحی یا پخشیدگی درون ذره‌ای سرعت کلی فرایند جذب را کنترل می‌کنند.

مدل پخشیدگی درون ذره‌ای و بر-موریس (معادله 10) اغلب برای تعیین اینکه آیا پخشیدگی درون ذره‌ای مرحله محدودکننده سرعت است، استفاده می‌شود. طبق این مدل، اگر ترسیم خطی q_t

1- Film or surface diffusion

2- Intraparticle or pore diffusion

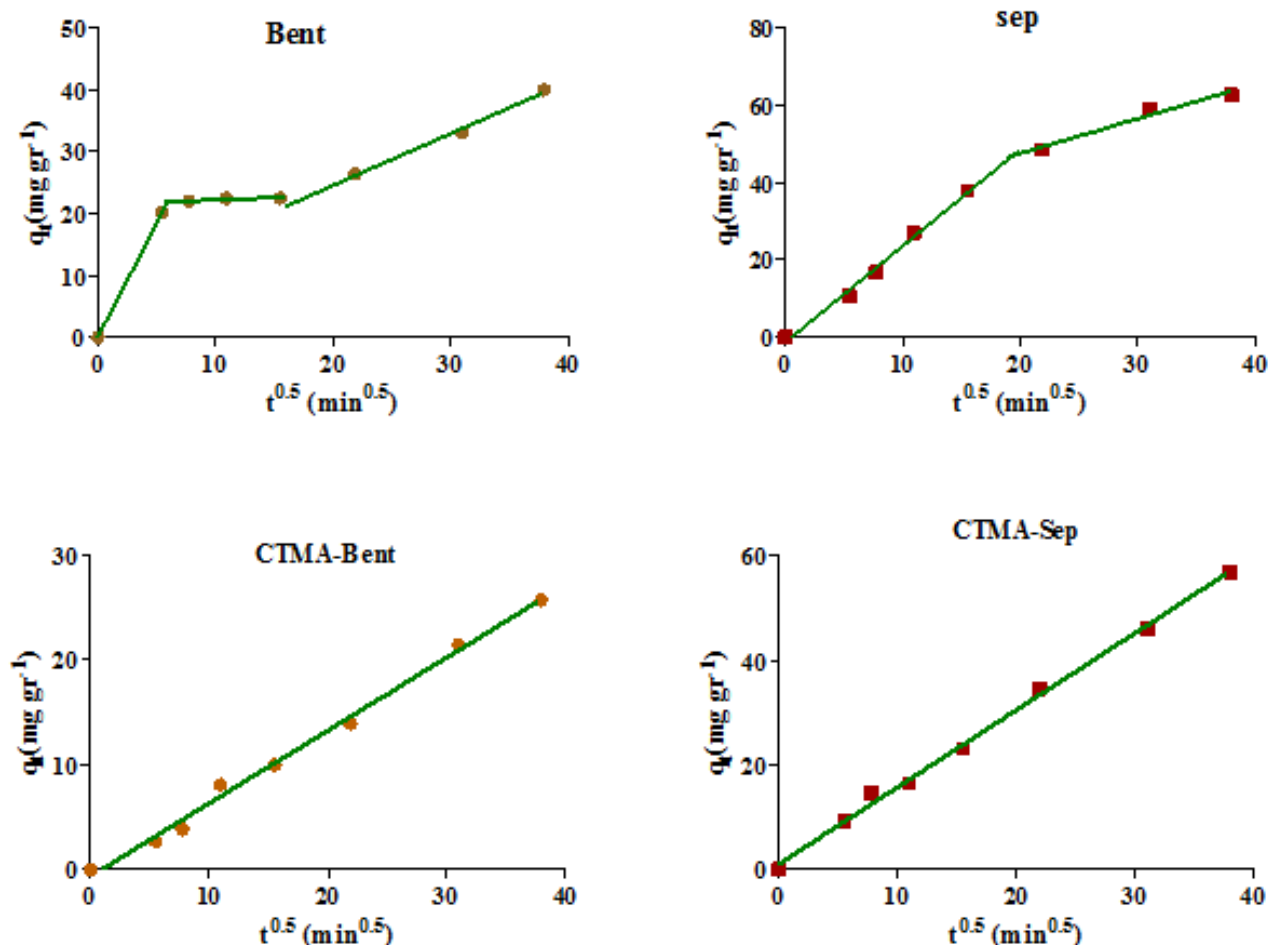
جدول 3- پارامترهای سینتیک جذب سرب بوسیله جاذب‌های رسی در دمای 25 °C (غلظت اولیه، 500 mg L⁻¹ و غلظت جاذب 7/5 g L⁻¹)

جاذب				
CTMA-Sep	Sep	CTMA-Bent	Bent	مدل سینتیک
56/87	62/61	25/76	40/01	$(\text{mg g}^{-1}) q_e^{\text{exp}}$ شبه مرتبه اول
54/80	59/94	26/47	29/26	$(\text{mg g}^{-1}) q_e$
0/0024	0/004	0/0019	0/027	$(\text{min}^{-1}) K_1$
0/952	0/986	0/974	0/752	R ²
4/56	2/90	1/585	6/21	SE
68/77	70/77	34/92	32/51	شبه مرتبه دوم $(\text{mg g}^{-1}) q_e$
0/000035	0/00007	0/000049	0/0006	$(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}) K_2$
0/168	0/350	0/060	0/634	$(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}) h$
0/968	0/998	0/982	0/835	R ²
3/726	0/968	1/302	5/07	SE
7/13	10/82	2/445	25/53	الوویج $(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}) \alpha$
0/189	0/151	0/418	0/275	$(\text{g mg}^{-1}) \beta$
0/689	0/761	0/635	0/915	R ²
11/62	12/14	5/959	3/627	SE
1/447	1/721	0/698	0/792	پخشیدگی درون ذره‌ای $(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}) k_i$
0/995	4/66	-0/66	10/38	I
0/996	0/949	0/994	0/799	R ²
1/310	5/57	0/734	5/58	SE

نتیجه گیری

زمان تماس و غلظت اولیه سرب، مقدار سرب جذب شده افزایش یافت. مدل‌های هم‌دمای فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها برازش داده شد که مدل فروندلیچ همبستگی بهتری نسبت به مدل لانگمویر نشان داد. پس از اصلاح رسها با سورفکتانت، سرعت جذب سرب کاهش یافت. داده‌های سینتیک جذب سرب بوسیله جاذبها به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم و الوویج برازش نشان داد. طبق فرضیات این مدلها جذب شیمیایی مرحله محدودکننده سرعت جذب است. اما در مورد رسهای اصلاح شده، بهترین برازش با مدل پخشیدگی درون ذره‌ای مشاهده شد.

در مطالعه حاضر، سپیولیت و بنتونیت طبیعی با سورفکتانت کاتیونی CTMA⁺ اصلاح گردید و سپس جذب سرب از محلول‌های آبی بوسیله این جاذبها مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح رسهای سپیولیت و بنتونیت با کاتیونهای آلی CTMA⁺ ظرفیت جذب سرب بوسیله این رسها را کاهش داد، زیرا مکان‌های جذب بدلیل مسدود شدن مکان‌های با بار منفی رسها و همچنین منافذ رسها کاهش یافته است (18). آزمایشات جذب در حالت بسته با متغیرهایی مانند زمان تماس و غلظت اولیه محلول سرب مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش



شکل 9- مدل سینتیک پخشیدگی درون ذره‌ای برای جذب سرب بوسیله جاذب‌ها

منابع

- 1- سعدانی م، غلامی م، غدیری س، شجاع ا، و ابویی مهریزی ا. 1392. بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سرب و کادمیم از شیرابه زباله توسط جاذب‌های طبیعی. مجله تحقیقات نظام سلامت 9 (10): 1094-1107.
- 2- Ali I.O., Hassan A.M., Shaaban S.M., Soliman K.S. 2011. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite. Separation and Purification Technology, 83: 38–44.
- 3- Bakhtiary S., Shirvani M., and Shariatmadari H. 2013. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. Microporous and Mesoporous Materials, 168:30–36.
- 4- Bartelt-Hunt S.L., Burns S.E., and Smith J.A. 2003. Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content. Journal of Colloid and Interface Science, 266:251–258.
- 5- Bergaya F., Theng B.K.G., and Lagaly G. 2006. Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam.
- 6- Boparai H.K., Joseph M., and O'Carroll D.M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of Hazardous Materials, 186:458–465.
- 7- Celis R., Hermosin M.C., and Cornejo J. 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays. Environmental Science and Technology. 34:4593–4599.
- 8- Chen H. and Zhao J. 2009. Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite. Adsorption, 15:381–389.
- 9- Chen H., Zhao Y., and Wang A. 2007. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. Journal of Hazardous Materials, 149:346–354.
- 10- Copello G.J., Diaz L.E., Dall'Orto V.C. 2012. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto a one step-synthesized polyampholyte: Kinetics and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials, 217– 218:374–381.

- 11- Cortes-Martinez R., Martinez-Miranda V., Solache-Rios M., and Garcia-Sosa I. 2004. Evaluation of Natural and Surfactant-Modified Zeolites in the Removal of Cadmium from Aqueous Solutions. *Separation Science and Technology*, 39:2711– 2730.
- 12- Cruz-Guzman M., Celis R., Hermosin M.C., Koskinen W.C., Nater E.A., and Cornejo J. 2006. Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations. *Soil Science Society of America Journal*, 70:215–221.
- 13- Dinu M.V., and Dragan E.S. 2010. Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, 160:157–163.
- 14- Gajowiak A., Gładysz-Płaska A., Sternik D., Pikus S., Sabah E., and Majdan M. 2013. Sorption of uranyl ions on organosepiolite. *Chemical Engineering Journal*, 219:459–468.
- 15- Giannakas A., Spanos C.G., Kourkoumelis N., Vaimakis T., and Ladavos, A. 2008. Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo-montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44:3915–3921.
- 16- Gładysz-Płaska A., Majdan M., Pikus S., and Sternik D. 2012. Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, 179:140– 150.
- 17- Gunay A., Arslankaya E., and Tosun I. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146:362–371.
- 18- Gupta S.S., and Bhattacharyya K.G. 2006. Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of Hazardous Materials B*, 128:247–257.
- 19- Humelnicu D., Dinu M.V., and Dragan E.S. 2011. Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 185:447–455.
- 20- Jiang M., Wang Q., Jin X., and Chen Z. 2009. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 170:332–339.
- 21- Jović-Jovičić N., Milutinović –Nikolić A., Banković P., Mojović Z., and Žunić M. 2010. Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions. *Applied Clay Science*, 47:452–456.
- 22- Karatas M. 2012. Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200:383–389.
- 23- Koswojo R., Utomo R.P., Ju Y., Ayucitra A. 2010. Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied Clay Science*, 48:81–86.
- 24- Lee S.M., and Tiwari D. 2012. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*. 59-60:84– 102.
- 25- Liang X., Xu Y., Wang L., Sun Y., Lin D., Sun Y., Qin X., and Wan Q. 2013. Sorption of Pb^{2+} on mercapto functionalized sepiolite. *Chemosphere*, 90:548–555.
- 26- Liu B., Lv X., Meng X., Yu G., and Wang D. 2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution using dithiocarbamate modified chitosan beads with Pb(II) as imprinted ions. *Chemical Engineering Journal*, 220:412–419.
- 27- Mishra A.K., Allauddin S., Narayan R., Aminabhavi T.M., Raju K.V.S.N. 2012. Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites. *Ceramics International*, 38:929–934.
- 28- Nadeem M., Shabbir M., Abdullah M.A., Shah S.S., and McKay G. 2009. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 148:365–370.
- 29- Nadeem M., Mahmood A., Shahid S.A., Shah S.S., Khalid A.M., and McKay G. 2006. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials B*, 138:604–613.
- 30- Niu Y., Qu R., Sun C., Wang C., Chen H., Ji C., Zhang Y., Shao X., and Bu F. 2013. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers. *Journal of Hazardous Materials*, 244– 245:276– 286.
- 31- Oyanedel-Craver V.A., and Smith J.A. 2006. Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *Journal of Hazardous Materials B*, 137:1102–1114.
- 32- Oyanedel-Craver V.A., and Smith J.A. 2007. Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309:485–492.
- 33- Ozcan A.S., Gok O., and Ozcan A. 2009. Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161:499–509.
- 34- Özcan A.S., and Gök Ö. 2012. Structural characterization of dodecyltrimethylammonium (DTMA) bromide modified sepiolite and its adsorption isotherm studies. *Journal of Molecular Structure*, 1007:36–44.
- 35- Ozdes D., Duran C., and Senturk H.B. 2011. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92:3082-3090.
- 36- Randelovic M., Purenovic M., Zarubica A., Purenovic J., Matovic B., and Momcilovic M. 2012. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite –A use for the removal of Pb(II) from water. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200:367– 374.
- 37- Rhoads J.W. 1986. Cation exchange capacity. In: Page, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis Part 2*. ASA,

- Madison, WI, pp. 149–158.
- 38- Sheikhhosseini A., Shirvani M., and Shariatmadari H. 2013. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*, 192:249–253.
 - 39- Su J., Huang H., Jin X., Lu X., and Chen Z. 2011. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 185:63–70.
 - 40- Thamilarasu P., Sivakumar P., and Karunakaran K. 2011. Removal of Ni(II) from aqueous solutions by adsorption onto Cajanus Cajan L Milps seed shell activated carbon. *Indian Journal of Chemical Technology*, 18:414-420.
 - 41- Unuabonah E.I., Adebawale K.O., and Olu-Owolabi B.I. 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144:386–395.
 - 42- Wan Ngah W.S., Teong L.C., Toh R.H., and Hanafiah M.A.K.M. 2012. Utilization of chitosan–zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 209:46–53.
 - 43- Wang L., and Wang A. 2008. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 160:173–180.
 - 44- Yazdankhah A., Moradi S.E., Amirmahmoodi S., Abbasian M., and Esmaeily Shoja S. 2010. Enhanced sorption of cadmium ion on highly ordered nanoporous carbon by using different surfactant modification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 133:45–53.
 - 45- Yoo J.Y., Choi J., Lee T., and Park J.W. 2004. Organobentonite for sorption and degradation of phenol in the presence of heavy metals. *Water, Air, and Soil Pollution*, 154:225–237.
 - 46- Zhang H., Tong Z., Wei T., and Tang Y. 2012. Sorption characteristics of Pb(II) on alkaline Ca-bentonite. *Applied Clay Science*, 65– 66:21–23.
 - 47- Zhu L., Ruan X., Chen B., and Zhu R. 2008. Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethylammonium cation. *Chemosphere*, 70:1987–1994.

Performance of Cationic Surfactant Modified Sepiolite and Bentonite in Lead Sorption from Aqueous Solutions

H.R. Rafiei^{1*} - M. Shirvani² - T. Behzad³

Received: 20-12-2013

Accepted: 24-06-2014

Abstract

The remediation of soils and water contaminated with heavy metals generate a great need to develop efficient adsorbents for these pollutants. This study reports the sorption of lead (Pb) by bentonite (Bent), and sepiolite (Sep), that were modified with cetyltrimethyl ammonium (CTMA⁺) organic cations. The natural and surfactant modified clays (organo-clays) were characterized with some instrumental techniques including XRF, XRD, FTIR and SEM. Sorption studies were performed in a batch system, and the effects of various experimental parameters including contact time and initial Pb concentration were evaluated upon the Pb sorption onto sorbents. Maximum sorption of Pb was found to be, 83.26, 71.36, 56.25 and 37 mg g⁻¹ for Sep, CTMA-Sep, Bent and CTMA-Bent adsorbents, respectively. The Pb sorption data were fitted to both the Langmuir and Freundlich models. The Freundlich model represented the sorption process better than the Langmuir model. Lead sorption rate was found to be considerably slower for organo-clays than that for unmodified clays. Sorption kinetics was evaluated by pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion models. The sorption processes of organo-clays followed intraparticle diffusion kinetics. The results showed that the cationic surfactant modified bentonite and sepiolite sorbed less Pb than the unmodified clays.

Keywords: Pb sorption, Langmuir isotherm, CTMA Surfactant, Bentonite, Sepiolite

1,2- Former MSc. Student and Associate Professor of Soil Science Department, College of Agriculture, Isfahan University of Technology

(*- Corresponding Author Email: Rafiee.84@gmail.com)

3-Assistant Professor of Chemical Engineering Department, Isfahan University of Technology