

## استفاده از بنتونیت ایران (منطقه بیرجند) برای حذف کادمیوم از محلول های آبی

### چکیده

بنتونیت از منطقه بیرجند ایران توسط پراش اشعه ایکس، فلورسانس اشعه ایکس و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مشخص شد. حذف کادمیوم از محلول آبی توسط این بنتونیت به عنوان تابعی از شرایط مانند زمان تماس، غلظت فلز، pH محلول، سرعت هم زدن، دما، اندازه ذرات، و مقدار بنتونیت مورد بررسی قرار گرفت. خط همدمای جذب با مدل های مختلف مورد بررسی قرار گرفت: مدل های Freundlich و Dubinin-Radushkevich دارای بالاترین ضریب همبستگی، 0.9922 و 0.9988 بودند. مدل Langmuir مربوطه نشان دهنده ظرفیت جذب حداکثر 13.50 میلی گرم / گرم است. معادلات انتشار مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، و داخل ذرات برای مطالعه مکانیسم جذب استفاده شدند؛ داده های تجربی به خوبی با سینتیک شبه مرتبه دوم مناسب بودند. پارامترهای ترمودینامیکی جذب در درجه حرارت های 293، 303، 313، و K 323 محاسبه شدند و نشان دادند که جذب کادمیم گرمازا و خود به خودی بود.

**کلمات کلیدی:** جذب . سینتیک . علم ترمودینامیک . خط همدمای

### مقدمه

حضور یونهای کادمیوم در ضایعات صنعتی بر زندگی انسان و آبزیان تاثیر می گذارد (Godt و همکاران 2006؛ 1995 Lavelle؛ 1995 Sharma). از این رو، فرآیندهای زیادی برای حذف کادمیم مورد مطالعه قرار گرفته اند (Bedoui و همکاران 2008؛ Jianru و همکاران 2007؛ Lodeiro و همکاران 2006؛ Namasivayam و 1995 Ranganathan؛ Wu و 2003 Xiong)، و انواع مختلفی از بنتونیت برای حذف فلزات و دیگر آلاینده ها

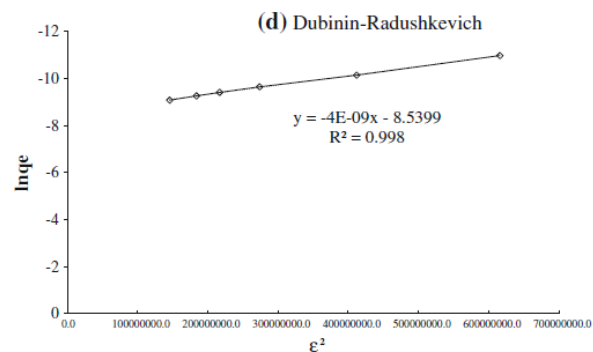
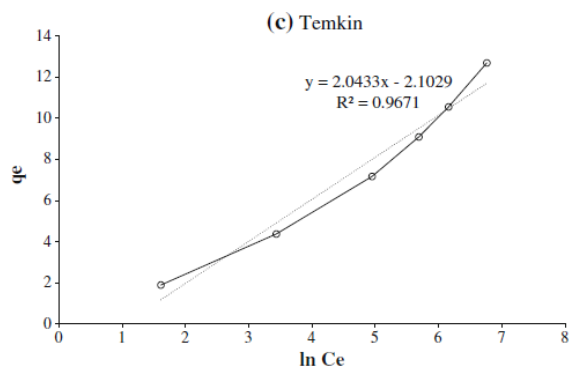
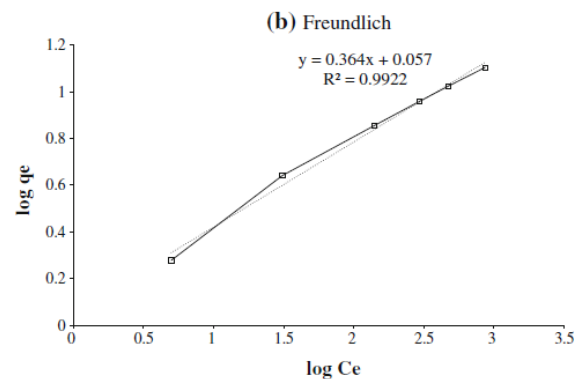
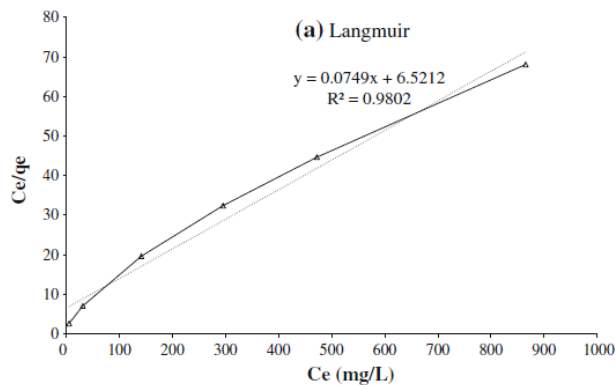
(Babel و Kurniawan 2003؛ Koswojo و همکاران 2010؛ . Li و همکاران 2011) استفاده شده است. توانایی جذب فلزات از قبیل کادمیم، روی، آهن، جیوه، کروم، مس، منگنز، و سرب بر روی بنتونیت به خوبی شناخته شده است (Chen و همکاران 2011؛ Inglezakis و همکاران 2007؛ Karapinar و Vieira؛ 2009 Donat و همکاران. 2010؛ Wang و همکاران 2011) و بسیاری از مطالعات بر شرایط مطلوب، ترمودینامیک، مدل خط همدمما و سینتیک برای حذف کادمیم با استفاده از بنتونیت متمرکز شده اند (Hamidpour و همکاران 2010؛ Huang و همکاران 2011؛ Purna و همکاران 2006؛ Zhao و همکاران 2011). حداکثر حذف کادمیم بر روی بنتونیت خام و اصلاح شده در جدول 1 خلاصه شده است که بهترین جذب کادمیم متعلق به یک بنتونیت اصلاح شده با اضافه نمودن 8 hydroxyquinolinium (Bentouami و Ouali 2006). با این حال، مناسب بودن بنتونیت ایران برای جذب کادمیم مشخص نشده است. این مطالعه به منظور بررسی اثر آن و عوامل کلیدی درگیر در فرآیند جذب انجام شده است.

#### مواد و روش ها

بدون هیچ گونه پیش پرداخت شیمیایی، یک نمونه نماینده از بنتونیت از منطقه بیرجند در جنوب شرقی ایران مورد استفاده قرار گرفت. نمونه، خاک بود و توسط غربال استاندارد ASTM برای به دست آوردن کسرهای اندازه اسمی ذرات 600- به 425+، 425- به 300+، 300- تا 150+، و 150- میکرومتر در قطر غربال شد. پراش اشعه ایکس (XRD) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF) برای تعیین کانی شناسی نمونه و تجزیه و تحلیل عناصر آن مورد استفاده قرار گرفت. طیف XRD و XRF با استفاده از پراش اشعه ایکس فیلیپس 1140 ( $\alpha = 1A$ ، 54، 40 کیلو ولت، 30 آمپر، کالیبره با استاندارد Si) و پراش فیلیپس اشعه ایکس Xunique II به دست آمد (80 کیلو ولت، 40 آمپر، کالیبره با استاندارد Si) بود. XRD نمونه در شکل 1 نشان داده شده است، و تجزیه و تحلیل عنصری از نمونه در جدول 1. نشان داده شده است. این نتیجه نشان داد که ماده معدنی اصلی نمونه، مونتموریلونیت است. همه ترکیبات شیمیایی از شرکت Merck خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند.

## جدول 1 خلاصه اجمالی از جذب کادمیوم روی بنتونیت

Adsorbent	Q <sub>m</sub> (mg/g)	Kind of investigation	References	About adsorbent
B-Na	29.40	Isotherm, kinetic and thermodynamic studies	Bentouami and Ouali (2006)	Bentonite was purified and modified by intercalation of 8-hydroxyquinolinium ion in Algeria
B-oxine	61.40	Isotherm, kinetic and thermodynamic studies	Bentouami and Ouali (2006)	Bentonite was purified and modified by intercalation of 8-hydroxyquinolinium ion in Algeria
HACC-bentonite	22.23	Optimum condition, isotherm, kinetic and thermodynamic studies	Huang et al. (2011)	Bentonite modified with N-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan (HACC) in China
GMZ bentonite	10.96	Optimum condition, isotherm and thermodynamic studies	Wang et al. (2011)	Bentonite from Gaomiaozi county, China (abbreviated as GMZ bentonite)
Organophilic-bentonite	2.80	Isotherm study	Andini et al. (2006)	In Italy
Natural bentonite	-	Isotherm study	Hamidpour et al. (2010)	Bentonite was obtained from Anarak and Firouzkoh mines in central and northern Iran
Bentonite	28.34	Optimum condition, isotherm, and kinetic studies	Purna et al. (2006)	In India
Bentonite	21.00	Optimum condition, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies	In this study	Bentonite was obtained from east of Iran



شکل 1 الف. خطوط همدمای Langmuir، ب. خطوط همدمای Freundlich، ج. خطوط همدمای

Temkin، و د. خطوط همدمای Dubinin-Radushkevich برای جذب کادمیم (II) در بنتونیت: PH: 5.5، M

V: 50 / گرم / لیتر، T: 298 K، اندازه ذرات: 150- میکرومتر، سرعت هم زدن: 500 دور در دقیقه، زمان تماس:

30 دقیقه

طیف مادون قرمز از 4000 تا  $400\text{ cm}^{-1}$  در یک ابزار Shimadzu 470 FT-IR، با استفاده از پلت های KBr ثبت شد. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای گروه عملکردی شیمیایی استفاده شده است. غلظت Cd (کادمیم) پس از جذب با استفاده از دستگاه طیف سنج جذب اتمی (AA) Unicomp در 939 تعیین شد؛ جذب کادمیم با مقدار کادمیم در محلول محاسبه شد.

آزمایشات جذب کادمیم با استفاده از تعادل دسته ای انجام شد. همه آزمایش های جذب در یک راکتور شیشه ای 0.250 میلی لیتر با استفاده از یک همزن مغناطیسی برای مخلوط کردن در دمای محیط انجام شد. در این مطالعه، تأثیر پارامترها، مانند جرم بنتونیت 0.5-0.60 گرم / لیتر، اندازه ذرات از 150- تا 600- میکرومتر، غلظت Cd اولیه از 5.0 تا 20000 واحد در میلیون، زمان تماس 15-180 دقیقه، و تکان دهنده با سرعت 400-900 دور در دقیقه، مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه جهت به حداکثر رساندن جذب کادمیم تعیین شد. همه پارامترهای دیگر برای بررسی هر یک از پارامترها در هر آزمون ثابت نگهداشته شدند. مدل های خطوط همدمای Langmuir، Freundlich، Temkin، و Dubinin-Radushkevich (D-R) با استفاده از 5 گرم از بنتونیت اضافه شده به 100 میلی لیتر از محلول های حاوی غلظت های مختلف از کادمیم، اعم از 50 تا 2000 واحد در میلیون مورد مطالعه قرار گرفتند. همه حلال ها بلافاصله پس از هر آزمون فیلتر شدند.

برای بررسی ویژگی های جنبشی، 5 گرم از بنتونیت با 100 میلی لیتر از کادمیم در غلظت های مختلف از 100.00، 250.00، 500.00، 750.00، 1000.00، و 1500.00 میلی گرم / لیتر مخلوط شد. هر آزمون دسته ای در فواصل زمانی مختلف برای تعیین دوره مورد نیاز برای رسیدن به تعادل جذب و حداکثر حذف کادمیم انجام شدند. برای بررسی ترمودینامیکی، 5 گرم از بنتونیت به 100 میلی لیتر از محلول کادمیم در غلظت 100 میلی گرم / لیتر

اضافه شد و مقدار حذف کادمیم در دماهای مختلف تعیین شد (293، 303، 313، و K 323). مقدار کادمیم جذب شده بر روی بنتونیت از تفاوت بین غلظت اولیه و باقی مانده کادمیم در محلول پس از جذب انجام شد.

## نتایج و بحث

### مشخصه بنتونیت

مطالعه کانی شناسی نشان داد که کوارتز، اولیگوکلاز، گچ، مونتموریلونیت، و ایلیت اجزاء اصلی این نمونه بودند (شکل تکمیلی 1. فایل های تکمیلی با نسخه آنلاین این مقاله هستند). قله های پراش در  $8.9392^\circ$ ،  $19.8985^\circ$  و  $26.6978^\circ$  (2 $\theta$ ) با صفحات (001)، (002)، و (003) مطابقت دارند، اگر چه صفحه (001) با اوج پراش ایلیت همپوشانی دارد. بنتونیت شامل ایلیت کمی است؛ ناخالصی اصلی در این نمونه، کوارتز بود، که در الگوی XRD با اوج پراش اصلی در  $27.7311^\circ$  (2 $\theta$ ) مشاهده (Caglar و همکاران. 2009) بود. ماده معدنی اصلی مونتموریلونیت است. حضور آهن به احتمال زیاد نشان می دهد که مقداری جذب قبلاً رخ داده است (جدول تکمیلی 1). داده های مادون قرمز معمولاً برای شناسایی ساختار حالت جامد و گروه های عملکردی خاک رس استفاده می شوند. حضور دو باند کششی در  $54.3627$  و  $54.3432$   $\text{cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتباط پیوند O-H است (شکل تکمیلی 2). باند کششی در  $3627$   $\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتباط هیدروکسیل ساختار بنتونیت است و باند برد در  $3432$   $\text{cm}^{-1}$  نشان دهنده حضور مولکول آب در ساختار، ناشی از پیوند هیدروژنی بین هیدروژن و اکسیژن از مولکول های مختلف آب است (Wang و همکاران. 2009). خمش باند ارتعاش H-O-H در مولکول آب بنتونیت در  $1635$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می شود. باند قوی و گسترده در  $1040$   $\text{cm}^{-1}$  را می توان به Si-O از ارتعاش کششی در گروه کاربردی Si-Si در ورق های چهار ضلعی، برای ساختار مونتموریلونیت (Wang و همکاران. 2011) نسبت داد. دو باند ارتعاش خمش در  $467$  و  $519$   $\text{cm}^{-1}$  نشاندهنده پیوندهای Si-O-Al و Si-O-Si بود. باند ارتعاش در  $693$   $\text{cm}^{-1}$  و باند شانه آن (با شدت کمتر، که در متمم شکل 2 اختصاص داده نشده است) می تواند به تغییر شکل و حالات خمش

باند Si-O-Si مرتبط باشد. حضور کوارتز در این نمونه توسط پیوند شانه FTIR در 777-796  $\text{cm}^{-1}$  نشان داده می شود (Klinkenberg و همکاران 2006؛ Yang و همکاران 2010).

## ویژگی های جذب

به منظور بررسی اثر مقدار بنتونیت در حذف کادمیم از حلال، آزمایشات با وزن 5.00-60.00 g/L، با غلظت مشابه (100000 واحد در میلیون  $\text{Cd}^{2+}$ ) در 25 سانتیگراد، با سرعت هم زدن 500 دور در دقیقه، و اندازه ذرات از 150- میکرومتر انجام شد. شکل تکمیلی 3، نتایج حاصل از جذب Cd را با مقادیر مختلف بنتونیت ارائه می دهد. واضح است که درصد جذب تابعی از جرم بنتونیت است. افزایش نسبت جاذب به مایع سبب افزایش درصد جذب به حداکثر مقدار 50.0 گرم / لیتر از بنتونیت، همانند مقدار سایت های در دسترس برای تبادل یونی افزایش یافته با افزایش جرم بنتونیت می شود (Abollino و همکاران، 2003). (Bentouami و Ouali؛ 2006 Hamidpour و همکاران 2010؛ Purna و همکاران 2006؛ Zhao و همکاران 2011) حداکثر مقدار کادمیم حذف شده از حلال برای 1.00 گرم بنتونیت 160.00 میلی گرم بود که در مقایسه با دیگر مقدارهای گزارش قابل توجه بود. ثابت ضریب توزیع توسط معادله زیر محاسبه می شود. (1):

$$K_d = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times V/m \quad (1)$$

که در آن  $C_0$  (میلی گرم / لیتر) غلظت Cd اولیه، و  $C_{eq}$  (میلی گرم / لیتر) غلظت تعادلی Cd در محلول پس از جذب،  $V$  (L) حجم حلال، و  $m$  (g) جرم بنتونیت است. شکل تکمیلی 4 نشان می دهد که مقدار  $K_d$  با افزایش محتوای بنتونیت از 5 تا 60 گرم / لیتر کاهش می یابد. از آنجا که افزایش در جرم بنتونیت در یک حجم ثابت انجام شد، میان سایت های موجود در بنتونیت، که فعالیت سایت های موجود را محدود می نماید رقابت وجود دارد. بنابراین، ثابت ضریب توزیع با افزایش محتوای بنتونیت کاهش یافت (Chaari و همکاران 2008؛ Ding و همکاران 2009).

اثر زمان تماس روی جذب کادمیم (II) بر روی بنتونیت با استفاده از غلظت Cd ثابت 1000 میلی گرم / لیتر و اندازه ذرات بنتونیت 150- میکرومتر، در دمای اتاق (شکل تکمیلی 5) مورد بررسی قرار گرفت. دفعات مختلف تماس از 15-180 دقیقه برای جذب کادمیم (II) بر روی بنتونیت مورد مطالعه قرار گرفت. راندمان جذب از 33 تا 53٪ بهبود یافت، هنگامی که زمان تماس از 15 تا 30 دقیقه افزایش یافت. پس از 30 دقیقه از زمان تماس، تفاوت قابل توجهی در بازده جذب وجود نداشت. بنابراین، زمان تماس 30 دقیقه برای حداکثر جذب مناسب بود و در تمام آزمایش های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. به نظر می رسد که این پدیده توسط انتشار کادمیم از سایت های سطح به لایه بین دو لایه از جامد (Chaari و همکاران. 2008) کنترل می شود. جذب سریع کادمیم (II) بر روی بنتونیت نشان می دهد که جذب کادمیم (II) عمدتاً جذب شیمیایی است. به نظر می رسد که، یون های کادمیم (II) به سرعت با بار منفی دائمی مانند گروه های سیلانول ( $\text{Si-O}^-$ ) و aluminol ( $\text{Al-O}^-$ ) در لبه های سطح بنتونیت (Xu و همکاران. 2008) تعامل پیدا می کند.

#### اثر اندازه ذرات بر روی کادمیوم جذب

اندازه ذرات دارای یک اثر مهم در جذب کادمیم است؛ هر قدر اندازه ذرات ریزتر باشد، مساحت سطح هندسی بیشتر و درجه تماس بین یون های کادمیم و بنتونیت بیشتر است. جدول تکمیلی 2 نشان می دهد که کاهش اندازه ذرات بنتونیت از 600- تا 150- میکرومتر، جذب یون های کادمیم را افزایش می دهد. این را می توان به افزایش تماس با سطح ذرات بنتونیت نسبت داد. از سوی دیگر، هنگامی که اندازه ذرات بنتونیت کاهش می یابد، تعداد سایت های فعال و برخورد موثر افزایش می یابد. هنگامی که اندازه ذرات در محدوده 600- تا 450 میکرومتر باشد، جذب کادمیم پایین ترین ، 30.1 درصد است. به نظر می رسد که افزایش در اندازه ذرات بنتونیت باعث تعامل موثر بین یون های کادمیم و کاهش ذرات بنتونیت می شود. بنابراین، اندازه ذرات در 150- میکرومتر برای آزمایش جذب (جدول تکمیلی 2) انتخاب شد.

#### اثر سرعت هم زدن در جذب کادمیوم

آزمایشاتی برای تعیین اثر سرعت هم زدن با استفاده از نسبت جامد به مایع 50.00 (گرم / لیتر) در 25 درجه سانتیگراد انجام شدند. جذب کادمیم بر روی بنتونیت (شکل تکمیلی 6) در سرعت هم زدن 500 دور در دقیقه، در 53٪ به اوج خود رسید و سپس در سرعت هم زدن 600 دور در دقیقه کاهش یافت. افزایش سرعت هم زدن بیش از 600 دور در دقیقه روی جذب یون های کادمیم تاثیر نمی گذارد چرا که تعلیق کافی ذرات جامد در محلول و همچنین یک توزیع مناسب از یون های کادمیم در حلال وجود دارد.

### اثر غلظت اولیه کادمیم (II) بر حذف کادمیم

جذب کادمیم بر روی بنتونیت در غلظت های مختلف اولیه از کادمیم های مختلف از 50 تا 2000 میلی گرم / لیتر در نسبت جرم بنتونیت به مایع (M / V) از 50 گرم / لیتر و اندازه ذرات از 150- میکرومتر / لیتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل تکمیلی 7). درصد حذف کادمیم با غلظت کادمیم اولیه کاهش می یابد. این نشان می دهد که جذب کادمیم به سایت های جذب بنتونیت فعال محدود می شود.

### اثر pH بر جذب کادمیم

تاثیر pH در دمای محیط و یک نسبت جامد به مایع 50.00 (گرم / لیتر)، روی محدوده pH در گستره 1.10-7.60 مورد بررسی قرار گرفت. این pH برابر با اضافه کردن 0.1 M هیدروکلراید و 0.1 M  $\text{NH}_3$  تنظیم شد. محققان قبلی، مانند Huang و همکاران. (2011) و Zhao و همکاران. (2011)، افزایش سریع در جذب با PH 3 و پس از آن افزایش متوسط در جذب با pH 7 را مشاهده نمودند. شکل تکمیلی. 8 نشان می دهد که درصد جذب از pH 1.10 تا 2.70 افزایش می یابد، در حالی که جذب کادمیم (II) بر روی بنتونیت از pH 2.7 تا 7.6 تقریباً ثابت بود و تنها 7٪ افزایش داشت. یون کادمیم در محلول، کادمیم (II) و کادمیم به صورت  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  رسوب نیافت. جذب کادمیم در یک pH کمتر از 2.7 جلوگیری می شود، زیرا یون های  $\text{H}^+$  با جذب کادمیم بر روی سایت های بنتونیت فعال به رقابت می پردازند. افزایش pH موجب افزایش تفکیک گروه های عاملی مانند Si-OH و Al-OH می شود که جذب کادمیم را افزایش می دهد.



## مدل های خط همدمای جذب

ظرفیت جذب، خواص سطح، مکانیسم جذب و میل جذب با استفاده از غلظت تعادلی جاذب محلول (یون کادمیم)، مقدار بنتونیت، و جاذب در بنتونیت مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، چهار مدل خط همدمای مختلف (برای سطوح چند لایه و جذب تنها لایه) مورد بررسی قرار گرفت.

جدول 2. ثوابت خط همدمای Langmuir، Freundlich، Temkin، و Dubinin-Radushkevich برای جذب

کادمیوم

Model	Parameter	Bentonite
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	13.35
	$R^2$	0.980
	$R_L$	0.46–0.05
	$b$	0.011
	SD	0.670
Freundlich	$K_F$ ( $mg^{1-1/n} L^{1/n}/g$ )	1.140
	$n$ (g/L)	2.75
	$R^2$	0.992
	SD	0.061
	Temkin	$b$ (J/mol)
$A$ (L/mg)		0.36
$R^2$		0.967
SD		0.188
Dubinin–Radushkevich	$q_m$ (mg/g)	21.90
	$\beta$ ( $mol^2/kJ^2$ )	0.004
	$E$ (kJ/mol)	11.18
	$R^2$	0.998
	SD	0.003

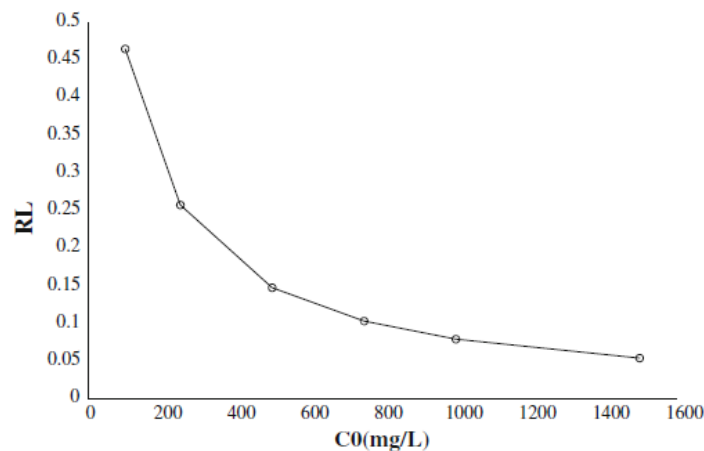
## خط همدمای Langmuir

فرم خطی از مدل Langmuir فرض می کند که جذب بر روی (یکنواخت) سطح همگن با تعداد محدود از سایت های جذب، و یک فرآیند جذب تک لایه رخ می دهد. این مدل فرض می کند که مولکول های جذبی با سایت های

فعال در سطح بنتونیت که دارای انرژی یکسان هستند تداخل پیدا می کنند. مدل همدمای Langmuir توسط معادله (2) نشان داده است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

که در آن  $q_e$  (میلی گرم / گرم)، مقدار کادمیم جذب شده در هر واحد وزن بنتونیت و  $C_e$  (میلی گرم / لیتر)، غلظت Cd در حلال در تعادل (پس از جذب) است.  $b$ ، ثابت Langmuir است که انرژی آزاد جذب را نشان می دهد؛  $b$  به انرژی اتصال سایت فعال بنتونیت مربوط می شود.  $Q_0$  حداکثر ظرفیت جذبی تک لایه است (Chingombe و همکاران 2006؛ Foo و Hameed 2010؛ Tan و Xiao 2009). شکل 1a نشان دهنده نمودار Langmuir خطی با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) با مقدار 0.980 است. مقادیر ثوابت b Langmuir و  $Q_0$  (میلی گرم / گرم) در جدول 2 ذکر شده است. این داده ها نشان می دهد که حداکثر ظرفیت جذب (13.350 میلی گرم / گرم) از بنتونیت اصلاح نشده در ایران (از منطقه بیرجند) با توجه به مدل Langmuir، قابل توجه است.



شکل 2. نمودار ضریب جداسازی به ازای غلظت کادمیوم اولیه

مدل همدمای Langmuir را می توان از نظر یک ثابت بدون بعد نمایش داد که طیف ضریب جداسازی  $R_L$  نامیده می شود. همچنین پارامتر تعادل (Crini و همکاران 2007؛ Ofomaja و Ho 2007؛ Ozacar و 2004b Sengil) نامیده می شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

که در آن  $C_0$  (میلی گرم / لیتر) غلظت Cd اولیه و  $aL$  ( / میلی گرم) ثابت Langmuir مربوط به انرژی جذب است. شکل 2، نمودارهای عامل جداسازی ( $R_L$ ) در مقابل غلظت Cd اولیه حلال ( $C_0$ ) را نشان می دهد. اگر  $R_L > 1$ ,  $R_L = 0$ ,  $R_L = 1$ , and  $0 < R_L < 1$ ، جذب به ترتیب نامطلوب؛ غیر قابل برگشت و خطی و مطلوب خواهد بود. RI بنتونیت بیرجند 0.05-0.46 برای غلظت های اولیه کادمیم بین 100.00 و 1500.00 واحد در میلیون است. این داده ها نشان می دهد که جذب کادمیم بر روی بنتونیت در غلظت های مختلف کادمیم (به خصوص در غلظت Cd اولیه بالا) مطلوب و قابل برگشت است، زیرا  $0 < R_L < 1$ .

علاوه بر ضریب همبستگی ( $r^2$ )، انحراف استاندارد (SD) برای ارزیابی داده های جذب برای تایید بهترین مدل همدمای مناسب برای سیستم استفاده می شود (Bulut و همکاران 2008a):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum [(q_{t,exp} - q_{t,cal}) / q_{t,exp}]^2}{(n - 1)}} \quad (4)$$

این معادله نشان می دهد که SD فرآیند جذب برابر با مجموع مربعات تفاوت ها بین داده های جذب تجربی ( $q_{t,exp}$ ) و داده های به دست آمده از مدل های جذب ( $q_{t,cal}$ )، با هر تفاوت مربع شده تقسیم بر داده های به دست آمده از مدل است. در این رابطه،  $n$  تعداد نقاط داده است. اگر داده های به دست آمده از این مدل شبیه به داده های تجربی باشد، SD عدد کوچکی خواهد بود، اما اگر SD نزدیک به 1 باشد، این عدد بزرگ خواهد بود و بدان معنی است که داده ها برای مدل آزمایشی از داده های تجربی متفاوت است.

### خط همدمای Freundlich

مدل همدمای جذب Freundlich، فرآیندهای جذب غیر ایده آل، جذب چند لایه و جذب در سطوح ناهمگن را توصیف می کند و فرض می کند که فرآیند جذب برگشت پذیر است. معادله (5) نشان دهنده مدل خط همدمای جذب Freundlich (Crini و همکاران 2007) است.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5)$$

که در آن  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) و  $n$  (گرم / لیتر) ثوابت Freundlich هستند که نشان دهنده ظرفیت جذب بنتونیت و شدت جذب (یا ناهمگنی سطح) جاذب می باشند. اگر  $1 < n < 10$ ، فرایند جذب مطلوب است. این معادله نشان می دهد که سایت های اتصال قوی تر در آغاز فرایند جذب اشغال می شوند. کاهش انرژی جذب شده به عنوان یک کاهش نمایی مشاهده می شود (Foo و Ofomaja؛ 2010 Hameed و Ho 2007).

شکل 1b نشان دهنده نمودار خطی Freundlich با  $r^2$  از 0.992 است؛ مقادیر ثوابت Freundlich  $K_F$ ،  $n$ ،  $Q_0$  (میلی گرم / گرم)، و ضریب همبستگی در جدول 2 ذکر شده اند. شیب نمودار  $\log q$  به ازای  $\log C_e$ ، پارامتر خط همدمای Freundlich،  $1/n$  (گرم / لیتر) را ارائه می دهد. مقدار این ضریب نشان دهنده شدت جذب یون های کادمیم در خاک رس است. شیب نمودارهای خطی در شکل 1b نشان می دهد که  $n$  برای بنتونیت خام 2.75 است که نشان می دهد که جذب ناهمگن در این آزمایش غالب است.

### خط همدمای Temkin

داده های جذب بدست آمده برای مدل خط همدمای Temkin مورد بررسی قرار گرفت. فرم خطی از خط همدمای Temkin (Mall و همکاران 2005؛ Ozacar و Sengil 2005) در معادله (6) نشان داده است:

$$q_e = RT/b \ln A + RT/b \ln C_e \quad (6)$$

که در آن  $b$  و  $A$  ثوابت خط همدمای Temkin هستند؛  $b$ ، یک ثابت است که به حرارت جذب ( $J / \text{mol}$ ) مربوط می شود.  $R$  ثابت گاز (8.314  $J / \text{mol} \cdot K$ ) است. و  $T$  دمای مطلق است.  $q_e$  (میلی گرم / گرم) غلظت تعادلی کادمیم جذب بر روی بنتونیت است. معادله (6) نشان می دهد که مقدار جذب در لایه به لگاریتم غلظت تعادلی جاذب در محلول مرتبط می شود و  $A$  و  $b$  از نقاط تقاطع و شیب نمودارهای خطی  $q_e$  به ازای  $\ln C_e$  تعیین می شوند. در این مدل، فرض می شود انرژی های اتصال متقابل جاذب-ماده جذب شده به صورت یکنواخت توزیع شده است که

باعث کاهش خطی در گرمای جذب می شود. از سوی دیگر، مدل Temkin، مدل Langmuir اصلاح شده با در نظر گرفتن اثر دما در پروسه جذب است (Mall و همکاران 2005؛ Ozacar و Sengil 2005).

### خط همدمای (D-R) Dubinin-Radushkevich

مدل خط همدمای Dubinin-Radushkevich در سال 1947 ارائه شد و جذب سطحی همگن را فرض می نماید (Hobson 1969). این مدل بین جذب فیزیکی و شیمیایی یونهای فلزی تفاوت دارد. این مدل توسط معادله (7) ارائه شده است:

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta R^2 T^2 \ln^2(1 + 1/C) \quad (7)$$

که در آن R ثابت گاز (8.314 J/MOL)، T دمای مطلق است،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم / گرم) است، و  $\beta$  ثابت مربوط به انرژی جذب ( $\text{mol}^2/\text{KJ}^2$ ) است. با توجه به معادله (8) با استفاده از  $\beta$ ، انرژی آزاد در هر مولکول جاذب (E) را می توان محاسبه نمود (Bulut و همکاران 2008a).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

اگر انرژی جذب  $E_a < 8 \text{ kJ/mol}$  باشد، جذب از لحاظ فیزیکی انجام می شود. برای جذب شیمیایی و یا تبادل یونی، انرژی جذب برابر  $8 < E_a < 16 \text{ kJ/mol}$  خواهد بود و در حالی که برای مقادیر  $E_a > 16 \text{ kJ/mol}$ ، انتشار ذرات، این فرآیند را کنترل می نماید (Bulut و همکاران 2008b؛ Ozcan و همکاران 2006).

نمودارهای خطی از  $\ln q_e$  به ازای  $\ln^2(1 + c^{-1})$ ، با  $r^2$  برابر با 0.988 در شکل 1d مشاهده می شود. پارامترهای  $q_m$  و B از تقاطع و شیب محاسبه می شوند. انرژی آزاد جذب (E) 11.18 کیلوژول (جدول 2) است که بدان معنی است که جذب کادمیم توسط بنتونیت یک فرایند جذب شیمیایی یا تبادل یونی است.

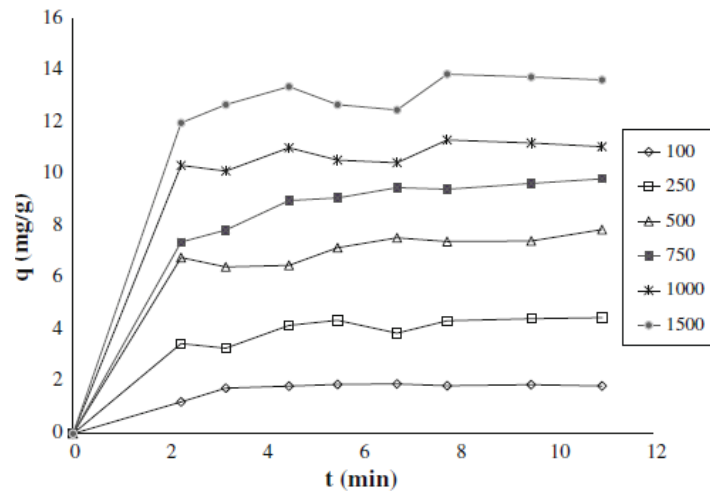
بررسی مدل خط همدمای جذب کادمیم بر روی بنتونیت

همانطور که از جدول 2 و شکل 1 دیده می شود، بالاترین مقدار  $r^2$  و کمترین مقدار SD با مدل D-R، با مدل Freundlich دارای بالاترین مقدار بعدی  $r^2$  مرتبط هستند، بنابراین این (مدل های Freundlich و D-R) بهتر از Langmuir و مدل Temkin با داده ها تناسب دارند. تناسب داده های تجربی با مدل D-R نشان می دهد که کادمیم بر روی سطح بنتونیت توسط فرایندهای شیمیایی جذب می شود. با این حال، این واقعیت که جذب ناهمگن (سطح چند لایه) کادمیم غالب است (شکل 1b) نشان می دهد که داده ها به بهترین شکل توسط مدل خط همدمای جذب Freundlich توصیف می شوند.

### سینتیک جذب یون های کادمیم بر روی بنتونیت ایران

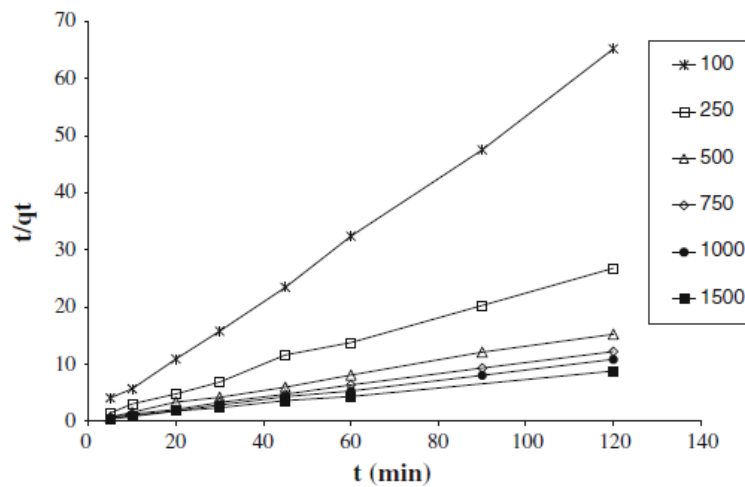
سینتیک جذب یون های کادمیم بر روی بنتونیت با مطالعه اثر زمان تماس و غلظت Cd اولیه روی جذب یون کادمیم بررسی شده است. شکل 2 نشان می دهد که با افزایش زمان تماس، مقدار کادمیم جذب شده افزایش می یابد و پس از 60 دقیقه به تعادل می رسد. شکل 3 نشان می دهد که افزایش غلظت Cd اولیه سبب افزایش شدید مقدار جذب کادمیم می شود. در غلظت های بالاتر از کادمیم (II)، جذب کادمیم با سرعت بیشتری نسبت به غلظت های پایین تر از کادمیم (II) به تعادل می رسد. واضح است که ویژگی های فیزیکی و شیمیایی از بنتونیت تا حد زیادی جذب را تحت تاثیر قرار می دهد (Bektas و همکاران. 2004).

به منظور پیدا کردن فرآیندهای موثر در مورد جذب کادمیم بر روی بنتونیت، سه معادله جنبشی، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، و مدل های انتشار داخل ذرات مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل 3 جذب کادمیم در بنتونیت در غلظت های مختلف کادمیم اولیه؛ شرایط: اندازه ذرات: 150- میکرومتر،

سرعت هم زدن: 500 دور در دقیقه، درجه حرارت: 298 K، PH: 5.4



شکل 4 بیان شبه درجه دوم نرخ جذب کادمیوم توسط 5 گرم از بنتونیت در غلظت های مختلف اولیه کادمیم.

شرایط: اندازه ذرات: 150- میکرومتر، سرعت هم زدن: 500 دور در دقیقه، درجه حرارت: 298 K، PH: 5.4

### معادله شبه مرتبه اول

معادله شبه مرتبه اول (Crini و همکاران 2007؛ Yuh-Shan 2004) به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

که در آن  $q_e$  و  $q_t$  مقادیر کادمیم جذب شده بعد از  $t$  واحد زمانی و زمان رسیدن به تعادل (میلی گرم / گرم) است و  $k_1$  ثابت سرعت شبه مرتبه اول برای فرآیند جذب (1 / دقیقه) است. پس از یکپارچه سازی و استفاده از شرایط مرزی مقادیر  $t=0$  به  $t=t$  و  $q_t=0$  به  $q_t=t$ ، شکل یکپارچه از معادله (9) می شود:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = K_1 t \quad (10)$$

معادله (10) را می توان دوباره برای به دست آوردن یک فرم خطی مرتب نمود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (11)$$

معادله شبه مرتبه دوم

معادله نرخ جنبشی جذب شیمیایی شبه مرتبه دوم (Ho و McKay 1999؛ Ozacar 2003؛ Ozacar و Sengil 2004a) به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

که در آن  $k_2$  ثابت سرعت تعادل معادله شبه مرتبه دوم (گرم / دقیقه میلی گرم) است. با انتگرالگیری معادله (12) برای شرایط مرزی  $t=0$  تا  $t=t$  و  $q_t=0$  به  $q_t=t$  می دهد:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (13)$$

معادله (13) را می توان دوباره برای به دست آوردن فرم خطی زیر مرتب نمود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

شکل 4 نمودار خطی  $q_e$  از  $t/q_e$  در مقابل  $q_e$  در غلظت های مختلف اولیه کادمیم را نشان می دهد.



## معادله انتشار داخل ذرات

معادله انتشار داخل ذرات (Ozacar 2003؛ Ozacar و Sengil 2005) به صورت زیر است:

$$q_t = K_i t^{1/2} \quad (15)$$

که در آن  $K_i$  ثابت سرعت انتشار داخل ذرات ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) است.

بررسی جذب سطحی مدل سینتیکی کادمیم بر روی بنتونیت

مقادیر پارامترهای مختلف از هر مدل از معادلات خطی (جدول 3) محاسبه شد. با توجه به مقدار  $r^2 (>0.997)$  توصیف نتایج تجربی در غلظت های مختلف اولیه کادمیم، مکانیسم جذب شبه مرتبه دوم در این آزمایش غالب بود (شکل 4). به عبارت دیگر،  $r^2$  و SD برای معادله شبه درجه دوم از تناسب برای مدل های انتشار داخل ذرات شبه مرتبه اول بهتر بود. K (ثابت سرعت)، از 0.017 تا 0.003 گرم / دقیقه میلی گرم کاهش یافت، زمانی که غلظت اولیه کادمیم (II) از 100 تا 1500.00 میلی گرم / لیتر (جدول 3) افزایش یافت. مرحله کنترل کننده سرعت، تعامل جذب شیمیایی بود. این به این معنی است که غلظت جاذب (یون های کادمیم) و تعداد سایت های فعال بنتونیت مکانیسم جذب و میزان جذب را تحت تاثیر قرار می دهند.

جدول 3 پارامترهای جنبشی برای جذب کادمیم بر روی بنتونیت

$C_0$ (mg/L)	$q(\text{exp})$ (mg/g)	First-order kinetic eq.				Second-order kinetic eq.				Intraparticle diffusion eq.		
		$q_1$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$r_1^2$	SD	$q_2$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$r_2^2$	SD	$k_{\text{int}}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$r^2$	SD
100.00	1.93	1.41	0.099	0.9518	0.642	1.88	0.952	0.9989	0.105	0.047	0.9443	0.009
250.00	4.49	1.19	0.038	0.9641	0.364	4.56	0.074	0.9973	0.096	0.105	0.7330	0.053
500.00	7.89	2.97	0.045	0.9381	0.675	7.94	0.038	0.9974	0.166	0.137	0.8074	0.031
750.00	9.85	3.39	0.047	0.9709	0.396	9.94	0.049	0.9995	0.041	0.277	0.9072	0.035
1,000.00	18.13	7.98	0.001	0.9207	0.006	11.22	0.089	0.9996	0.051	0.099	0.8983	0.012
1,500.00	15.61	3.36	0.005	0.9774	0.032	13.93	0.028	0.9973	0.157	0.155	0.9379	0.013

ترمودینامیک جذب کادمیم بر روی بنتونیت در غلظت های مختلف از 100 تا 1000 میلی گرم / لیتر از کادمیم در 293، 333، 343، و K 353 مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ترمودینامیکی را می توان با این معادلات توضیح داد:

$$q_e m = V(C_0 - C_e) \quad (16)$$

$$K_d = q_e / C_e \quad (17)$$

که در آن  $q_e$  ظرفیت جذب تعادل کادمیم (میلی گرم / گرم) است،  $C_0$  غلظت Cd اولیه (میلی گرم / لیتر) است،  $C_e$  غلظت Cd تعادل در محلول پس از کادمیم جذب شده توسط بنتونیت (میلی گرم / لیتر)،  $m$  جرم بنتونیت استفاده شده (g) و  $V$  حجم محلول (L) است. مقادیر  $K_d$  در معادله زیر برای تعیین انرژی آزاد گیبس از فرآیند جذب در دماهای مختلف استفاده می شود.

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln K_d \quad (18)$$

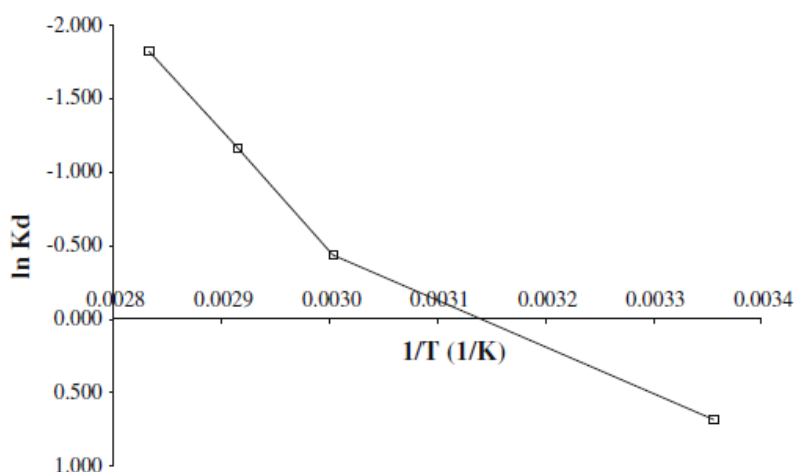
$\Delta G^\circ$  درجه انرژی آزاد از کادمیم جذب (کیلوژول / مول)،  $R$  ثابت گاز جهانی (8.314 J / مول K) است، و  $T$  دمای (K) حلال در طول فرایند جذب است. ضریب توزیع جذب را می توان از نظر تغییر آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییر آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) به عنوان تابعی از دما بیان نمود:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (19)$$

$\Delta H^\circ$  گرمای جذب (کیلوژول / مول) است و  $\Delta S^\circ$  تغییر آنتروپی استاندارد جذب است (کیلوژول / مول) (Ho 2003؛ Ho و همکاران 2002؛ Smith و Van Ness 1987).

با توجه به معادله (19)، نمودار خطی  $\ln K_d$  در مقابل  $1/T$  دارای مقدار  $r^2$  برابر با 0.9393 است (جدول 4 شکل 5) پارامترهای  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  جذب را می توان به ترتیب از شیب و محل تقاطع نمودار  $\ln K_d$  به ازای  $1/T$ ، محاسبه نمود. مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  برابر -37.57 و -119.4 J/mol K بود. مقدار منفی  $\Delta H^\circ$  نشان می دهد که واکنش جذب گرمازا است؛ این بدان معنی است که با افزایش دما، جذب کادمیم بر روی بنتونیت کاهش می یابد.

مقدار منفی تغییرات آنتروپی منطقی است، زیرا فرآیند جذب باعث می شود که تعداد یون ها در حلال کاهش یابد. این تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) زمانی که با گزارش های دیگر از جذب کادمیم بر روی بنتونیت مقایسه شدند، قابل توجهی بودند (Huang و همکاران 2011؛ Zhao و همکاران 2011).



شکل 5 نمودار  $\ln Kd$  در مقابل درجه حرارت  $1/T$  برای تعیین آنتالپی و آنتروپی واکنش جذب

جدول 4 پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب کادمیم بر روی بنتونیت

$r^2$	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol(K))	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
			293 K	303 K	313 K
0.939	-37.57	-119.4	-2.585	-1.391	-0.197

مقادیر منفی درجه  $\Delta G^\circ$  در دماهای مختلف نشان می دهد که روند جذب خود به خودی است. جدول 4 نشان می دهد که مقادیر  $\Delta G^\circ$  از  $-2.585$  kJ/mol در  $293$  K کاهش به  $-0.197$  kJ/mol در  $313$  K، کاهش می یابد که نشان می دهد که افزایش دما می تواند باعث فرآیند جذب خود به خودی شود.

### نتیجه گیری

شرایط مطلوب برای دستیابی به حداکثر جذب کادمیم در بنتونیت در دمای اتاق با غلظت اولیه کادمیم از  $1000.0$  واحد در میلیون pH، برابر با  $3.1$ ، اندازه ذرات  $150 \geq$  میکرومتر، نسبت جامد به مایع  $50.0$  گرم / لیتر، زمان

تماس 30 دقیقه، و سرعت همزدن 500 دور در دقیقه بود. اطلاعات جذب بدست آمده برای بنتونیت اصلاح نشده ایران به بهترین شکل توسط مدل خط همدمای Freundlich توصیف شد، زیرا جذب کادمیم ناهمگن (سطح چند لایه) و یا تبادل یونی، فرآیندهای غالب بودند. حداکثر ظرفیت جذب مربوط به مدل 13.50 Langmuir میلی گرم / گرم بود.

با توجه به مقادیر  $r^2$  ( $0.997 <$ ) و SD مناسب برای نمودارهای خطی، مطالعه جنبشی نشان داد که داده های تجربی برای سینتیک شبه مرتبه دوم مناسب هستند. مرحله کنترل نرخ، تعامل جذب شیمیایی است. این به این معنی است که غلظت ماده جذب شده (یون کادمیم) و تعداد سایت های فعال بنتونیت، مکانیسم جذب و میزان جذب را تحت تاثیر قرار می دهند.

پارامترهای ترمودینامیکی جذب در درجه حرارت های 293، 303، 313، و 323 K مشخص شدند:  $\Delta H^\circ$  آنتالپی درجه ( $-37.57$  کیلوژول / مول) و آنتروپی  $\Delta S^\circ$  ( $-119.4 \text{ J/mol K}$ ). مقدار  $\Delta H^\circ$  منفی، نشان داد که واکنش جذب گرمازا است. مقادیر منفی درجه  $\Delta G^\circ$  در دماهای مختلف نشان می دهد که روند جذب خود به خودی است.

## References

- Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Sarzanini C, Mentasti E (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res* 37(7):1619–1627. doi:10.1016/S0043-1354(02)00524-9
- Andini S, Cioffi R, Montagnaro F, Pisciotta F, Santoro L (2006) Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite. *Appl Clay Sci* 31:126–133
- Babel S, Kurniawan TA (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater* 97(1–3):219–243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7
- Bedoui K, Bekri-Abbes I, Srasra E (2008) Removal of cadmium (II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S 100: the effect of time and metal concentration. *Desalination* 223(1–3):269–273. doi:10.1016/j.desal.2007.02.078
- Bektaş N, Ağım BA, Kara S (2004) Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *J Hazard Mater* 112(1–2):115–122. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.015
- Bentouami A, Ouali MS (2006) Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite. *J Colloid Interf Sci* 293(2):270–277. doi:10.1016/j.jcis.2005.06.040
- Bulut E, Özacar M, Şengil İA (2008a) Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous Mesoporous Mater* 115(3):234–246. doi:10.1016/j.micromeso.2008.01.039
- Bulut E, Özacar M, Şengil İA (2008b) Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *J Hazard Mater* 154(1–3):613–622. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.071
- Chaari I, Fakhfakh E, Chakroun S, Bouzid J, Boujelben N, Feki M, Rocha F, Jamoussi F (2008) Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *J Hazard Mater* 156(1–3):545–551. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.080
- Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34(5):451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Ho YS, Huang CT, Huang HW (2002) Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochem* 37(12):1421–1430. doi:10.1016/S0032-9592(02)00036-5
- Hobson JP (1969) Physical adsorption isotherms extending from ultra-high vacuum to vapor pressure. *J Phys Chem* 73:2720–2727
- treatment of cadmium-contained wastewater. *Guangdong Chem Ind* 34(2):28–30
- Karapinar N, Donat R (2009) Adsorption behaviour of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto natural bentonite. *Desalination* 249(1):123–129. doi:10.1016/j.desal.2008.12.046
- Klinkenberg M, Dohrmann R, Kaufhold S, Stanjek H (2006) A new method for identifying Wyoming bentonite by ATR-FTIR. *Appl Clay Sci* 33(3–4):195–206. doi:10.1016/j.clay.2006.05.003
- Koswojo R, Utomo RP, Ju Y-H, Ayucitra A, Soetaredjo FE, Sunarso J, Ismadji S (2010) Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Appl Clay Sci* 48(1–2):81–86. doi:10.1016/j.clay.2009.11.023
- Lavelle K (1995) Handbook of water and wastewater treatment technology. *Appl Catal B Environ* 6(1):N8–N9. doi:10.1016/0926-3373(95)80047-6
- Li Q, Su Y, Yue Q-Y, Gao B-Y (2011) Adsorption of acid dyes onto bentonite modified with polycations: kinetics study and process design to minimize the contact time. *Appl Clay Sci* 53(4):760–765. doi:10.1016/j.clay.2011.06.001
- Lodeiro P, Barriada JL, Herrero R, Sastre de Vicente ME (2006) The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environ Pollut* 142(2):264–273. doi:10.1016/j.envpol.2005.10.001
- Chen Y-G, Ye W-M, Yang X-M, Deng F-Y, He Y (2011) Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China. *Environ Earth Sci* 46(2):329–336
- Chingombe P, Saha B, Wakeman RJ (2006) Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *J Colloid Interface Sci* 302(2):408–416. doi:10.1016/j.jcis.2006.06.065
- Crini G, Peindy HN, Gimbert F, Robert C (2007) Removal of C.I. basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Sep Purif Technol* 53(1):97–110. doi:10.1016/j.seppur.2006.06.018
- Ding S, Sun Y-Z, Yang C-N, Xu B-H (2009) Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. *Min Sci Technol* 19(4):489–492. doi:10.1016/S1674-5264(09)60091-0
- Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 156(1):2–10. doi:10.1016/j.ccej.2009.09.013
- Godt J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A, Groneberg DA (2006) The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol* 1(22):1–6
- Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, Shariatmadari H, Holm PE, Hansen HC (2010) Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. *J Hazard Mater* 181(1–3):686–691. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.067
- Ho Y-S (2003) Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Res* 37(10):2323–2330. doi:10.1016/S0043-1354(03)00002-2
- Huang R, Wang B, Yang B, Zheng D, Zhang Z (2011) Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto HACC-bentonite. *Desalination* 280(1–3):297–304
- Inglezakis VJ, Stylianou MA, Gkantzou D, Loizidou MD (2007) Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination* 210(1–3):248–256. doi:10.1016/j.desal.2006.05.049
- Jianru Z, Jinwu Y, Lihong X (2007) Progress of the research on the aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloid Surface A* 277(1–3):90–97. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.11.017
- Purna CRG, Satyaveni S, Ramesh A, Seshiah K, Murthy KSN, Choudary NV (2006) Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *J Environ Manag* 81(3):265–272. doi:10.1016/j.jenvman.2005.11.003
- Sharma YC (1995) Economic treatment of cadmium(II)-rich hazardous waste by indigenous material. *J Colloid Interface Sci* 173(1):66–70. doi:10.1006/jcis.1995.1297
- Smith JM, Van Ness HC (1987) Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill, New York City, NY
- Tan G, Xiao D (2009) Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *J Hazard Mater* 164(2–3):1359–1363. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.082
- Vieira MG, Almeida Neto AF, Gimenes ML, da Silva MG (2010) Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *J Hazard Mater* 176(1–3):109–118. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.128
- Wang S, Dong Y, He M, Chen L, Yu X (2009) Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. *Appl Clay Sci* 43(2):164–171. doi:10.1016/j.clay.2008.07.028
- Wang Q, Chang X, Li D, Hu Z, Li R, He O (2011) Adsorption of

- Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM (2005) Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61(4):492–501. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.03.065
- Namasivayam C, Ranganathan K (1995) Removal of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and mixture of metal ions by adsorption onto 'waste' Fe(III)/Cr(III) hydroxide and fixed bed studies. *Environ Technol* 16(9):851–860
- Ofomaja AE, Ho Y-S (2007) Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes Pigment* 74(1):60–66. doi:10.1016/j.dyepig.2006.01.014
- Özacar M (2003) Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption* 9(2):125–132. doi:10.1023/A:1024289209583
- Özacar M, Şengil İA (2004a) Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite. *Colloid Surface A* 242(1–3):105–113. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.03.029
- Özacar M, Şengil İA (2004b) Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite. *Environ Geol* 45(6):762–768. doi:10.1007/s00254-003-0936-5
- Özacar M, Şengil İA (2005) A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochem* 40(2):565–572. doi:10.1016/j.procbio.2004.01.032
- Özcan A, Öncü EM, Özcan AS (2006) Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from chromium(III), mercury(II) and lead(II) ions onto 4-aminoantipyrine immobilized bentonite. *J Hazard Mater* 186(2–3):1076–1081. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.107
- Wu X, Xiong C (2003) Adsorption mechanism of Cd on amino methylene phosphonic acid resin. *Sichuan Nonferrous Met* 55(4):61–64
- Xu D, Tan XL, Chen CL, Wang XK (2008) Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl Clay Sci* 41(1–2):37–46. doi:10.1016/j.clay.2007.09.004
- Çaglar B, Afsin B, Tabak A, Eren E (2009) Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chem Eng J* 149(1–3):242–248. doi:10.1016/j.cej.2008.10.028
- Yang S, Zhao D, Zhang H, Lu S, Chen L, Yu X (2010) Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *J Hazard Mater* 183(1–3):632–640. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.072
- Yuh-Shan H (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59(1):171–177
- Zhao D, Chen S, Yang S, Yang X, Yang S (2011) Investigation of the sorption behavior of Cd(II) on GMZ bentonite as affected by solution chemistry. *Chem Eng J* 166(3):1010–1016. doi:10.1016/j.cej.2010.11.092