****

**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 323 K محاسبه شدند و نشان دادند که جذب کادمیم گرمازا و خود به خودی بود.

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

**مقدمه**

حضور یونهای کادمیوم در ضایعات صنعتی بر زندگی انسان و آبزیان تاثیر می گذارد (Godt و همکاران 2006؛ Lavelle 1995؛ Sharma 1995). 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 Ranganathan 1995؛ Wu و Xiong 2003)، 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 Donat 2009؛ Vieira و همکاران. 2010؛ Wang و همکاران 2011) و بسیاری از مطالعات برشرایط مطلوب، ترمودینامیک، مدل خط همدما 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 (α= A1. 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





شکل. 1 الف. خطوط همدمای Langmuir، ب. خطوط همدمای جذب 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 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) Unicom 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 250. 0 میلی لیتر با استفاده از یک همزن مغناطیسی برای مخلوط کردن در دمای محیط انجام شد. در این مطالعه، تأثیر پارامترها، مانند جرم بنتونیت 5. 00- 60. 00 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. 0 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 323 K). 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، °19.8985 و ° 26.6978  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  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 معمولا برای شناسایی ساختار حالت جامد و گروه های عملکردی خاک رس استفاده می شوند. حضور دو باند کششی در 3627. 54 و 3432. 54 cm¯¹ نشان دهنده ارتباط پیوند O-H است (شکل تکمیلی 2). باند کششی در 3627 cm¯¹ ناشی از ارتباط هیدروکسیل ساختار بنتونیت است و باند برد در 3432 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 cm¯¹ مشاهده می شود. باند قوی و گسترده در 1040 cm¯¹ را می توان به Si–O از ارتعاش کششی در گروه کاربردی Si- Si -Oدر ورق های چهار ضلعی، برای ساختار مونتموریلونیت (Wang و همکاران. 2011) نسبت داد. دو باند ارتعاش خمش در 467 و 519 cm¯¹ نشاندهنده پیوندهای Si–O–Al و Si–O–Si بود. باند ارتعاش در 693 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 796-777 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 ) 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):



که در آن  (میلی گرم / لیتر) غلظت Cd اولیه، و (میلی گرم / لیتر) غلظت تعادلی Cd در محلول پس از جذب، V (L) حجم حلال ، و (g)m جرم بنتونیت است. شکل تکمیلی. 4 نشان می دهد که مقدار  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) عمدتا جذب شیمیایی است. به نظر می رسد که، یون های کادمیم (II) به سرعت با بار منفی دائمی مانند گروه های سیلانول  و aluminol  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؛ هرقدر 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 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  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 تقریبا ثابت بود و تنها 7٪ افزایش داشت. یون کادمیم در محلول، کادمیم (II) و کادمیم به صورت Cd(OH)2. رسوب نیافت. جذب کادمیم در یک pH کمتر از 2.7 جلوگیری می شود، زیرا یون های  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 جاذب 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



**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:



که در آن qe (میلی گرم / گرم)، مقدار کادمیم جذب شده در هر واحد وزن بنتونیت و  (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. Q0 حداکثر ظرفیت جذبی تک لایه است (Chingombe و همکاران 2006؛ Foo و Hameed 2010؛ Tan و Xiao 2009). شکل a1 نشان دهنده نمودار Langmuir خطی با ضریب همبستگی با مقدار 0.980 است. مقادیر ثوابت b Langmuir و  (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  نامیده می شود. همچنین پارامتر تعادل (Crini و همکاران 2007؛ Ofomaja و Ho 2007؛ Ozacar و 2004b Sengil) نامیده می شود.



که در آن  (میلی گرم / لیتر) غلظت Cd اولیه و aL (L / میلی گرم) ثابت Langmuir مربوط به انرژی جذب است. شکل 2، نمودارهای عامل جداسازی () در مقابل غلظت Cd اولیه حلال () را نشان می دهد. اگر ، جذب به ترتیب نامطلوب؛ غیر قابل برگشت و خطی و مطلوب خواهد بود. Rl 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 .

علاوه بر ضریب همبستگی ، انحراف استاندارد (SD) برای ارزیابی داده های جذب برای تایید بهترین مدل همدمای مناسب برای سیستم استفاده می شود (Bulut و همکاران a2008):



این معادله نشان می دهد که SD فرآیند جذب برابر با مجموع مربعات تفاوت ها بین داده های جذب تجربی  و داده های به دست آمده از مدل های جذب ، 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.



که در آن  و n (گرم / لیتر) ثوابت Freundlich هستند که نشان دهنده ظرفیت جذب بنتونیت و شدت جذب (یا ناهمگنی سطح) جاذب می باشند. اگر  ، 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 Hameed 2010؛ Ofomaja و Ho 2007).

شکل b1 نشان دهنده نمودار خطی Freundlich با  از 0.992 است؛ مقادیر ثوابت Freundlich ، n،  (میلی گرم / گرم)، و ضریب همبستگی در جدول 2 ذکر شده اند. شیب نمودار Log q به ازای log Ce، 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. b1 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:



که در آن b و A ثوابت خط همدمای Temkin هستند؛ b، یک ثابت است که به حرارت جذب (J / مول) مربوط می شود. R ثابت گاز (8. 314 J / مول K) است. و T دمای مطلق است. qe (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 qe به ازای  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 Dubinin-Radushkevich (D-R)**

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:



که در آن R ثابت گاز (8.314 J/MOL) ، T دمای مطلق است، حداکثر ظرفیت جذب (میلی گرم / گرم) است، و ثابت مربوط به انرژی جذب  است. با توجه به معادله. (8) با استفاده از، انرژی آزاد در هر مولکول جاذب (E) را می توان محاسبه نمود (Bulut و همکاران. a2008).



اگر انرژی جذب  باشد، جذب از لحاظ فیزیکی انجام می شود.برای جذب شیمیایی و یا تبادل یونی، انرژی جذب برابر  خواهد بود و در حالی که برای مقادیر ، انتشار ذرات، این فرآیند را کنترل می نماید (Bulut و همکاران b2008؛ Ozcan و همکاران 2006).

نمودارهای خطی از  ln به ازای ، با  برابر با 0.988 در شکل d1 مشاهده می شود.. پارامترهای  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  و کمترین مقدار SD با مدل D-R، با مدل Freundlich دارای بالاترین مقدار بعدی 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 b1) 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:



که در آن و  مقادیر کادمیم جذب شده بعد از t واحد زمانی و زمان رسیدن به تعادل (میلی گرم / گرم) است و  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  = 0 به  = t، شکل یکپارچه از معادله. (9) می شود:



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



**معادله شبه مرتبه دوم**

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



که در آن 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 0 =  به  =  می دهد:



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



شکل 4 نمودار خطی  از  در مقابل qe 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:



که در آن  ثابت سرعت انتشار داخل ذرات () 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  توصیف نتایج تجربی در غلظت های مختلف اولیه کادمیم، مکانیسم جذب شبه مرتبه دوم در این آزمایش غالب بود (شکل 4). به عبارت دیگر،  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 کادمیوم بر روی بنتونیت



**مطالعه ترمودینامیکی**

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



که در آن  ظرفیت جذب تعادل کادمیم (میلی گرم / گرم) است، غلظت Cd اولیه (میلی گرم / لیتر) است، 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  در معادله زیر برای تعیین انرژی آزاد گیبس از فرآیند جذب در دماهای مختلف استفاده می شود.



 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  و تغییر آنتروپی  به عنوان تابعی از دما بیان نمود:



گرمای جذب (کیلوژول / مول) است و  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  در مقابل 1/T دارای مقدار  برابر با 0.9393 است (جدول 4 شکل 5) پارامترهای  وجذب را می توان به ترتیب از شیب و محل تقاطع نمودار  به ازای 1/T، محاسبه نمود. مقادیر و برابر -37.57 و -119.4 J/mol K بود . مقدار منفی  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  و تغییرات آنتروپی  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  در مقابل درجه حرارت/1 برای تعیین آنتالپی و آنتروپی واکنش جذب

جدول 4 پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب کادمیوم بر روی بنتونیت



مقادیر منفی درجه  در دماهای مختلف نشان می دهد که روند جذب خود به خودی است. جدول 4 نشان می دهد که مقادیر  از در 293 °K کاهش به 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 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 Langmuir 13.50 میلی گرم / گرم بود.

با توجه به مقادیر  (<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: DH آنتالپی درجه (37.57- کیلوژول / مول) و آنتروپی  ().مقدار  منفی، نشان داد که واکنش جذب گرمازا است. مقادیر منفی درجه  در دماهای مختلف نشان می دهد که روند جذب خود به خودی است.







