

## جذب کادمیم از محلول‌های آبی به وسیله کانی مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید

ساره فراچی، محسن حمیدپور\*، حسین شیرانی، حسین دشتی و محمد حشمتی<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۵/۱۶)

### چکیده

این تحقیق به منظور بررسی اثر مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید بر جذب کادمیم از محلول‌های آبی انجام شد. تمامی آزمایش‌های هم‌دمای جذب در  $\text{pH} = 5.0 \pm 0.1$ ، در الکترولیت زمینه نیترا ت کلسیم و در ۷ سطح غلظت کادمیم (۱/۵ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر) انجام گرفت. مطالعات جذب وابسته به  $\text{pH}$  در محدوده  $\text{pH}$  بین ۴ تا ۸/۵ انجام شد. غلظت کادمیم به کار رفته در آزمایش‌های جذب وابسته به  $\text{pH}$ ، ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بود. پس از رسم نمودار هم‌دمای جذب، مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله-کوریگان بر داده‌ها برازش داده شدند. هم‌دمای جذب کادمیم تحت تأثیر پلی‌اکریل‌آمید قرار گرفتند. مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله-کوریگان جذب کادمیم را در تمامی سیستم‌های مورد بررسی، به خوبی توصیف کردند؛ ولی مدل کوبله-کوریگان با بیشترین ضریب تبیین ( $R^2$ ) و کمترین خطا (SEE) بهترین برازش را بر داده‌ها داشت. مقادیر ضریب A هم‌دمای کوبله-کوریگان به ترتیب ۰/۴ و ۰/۹۴ در سوسپانسون‌های حاوی مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده بود که نشان دهنده افزایش تمایل کادمیم برای جذب روی سطوح مونت‌موریلونیت در حضور لیگاند پلی‌اکریل‌آمید می‌باشد. حداکثر ظرفیت جذب کانیها ( $q_{\text{max}}$ ) تعیین شده به وسیله مدل لانگمویر برای کانی‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۰/۶ و ۰/۷ میلی‌گرم بر گرم بود. نتایج مطالعات جذب وابسته به  $\text{pH}$  نشان داد که با افزایش  $\text{pH}$ ، میزان جذب کادمیم به وسیله مونت‌موریلونیت طبیعی افزایش یافت، در حالی که توسط مونت‌موریلونیت اصلاح شده کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: مونت‌موریلونیت، پلی‌اکریل‌آمید، کادمیم، هم‌دمای جذب

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mohsen\_hamidpour@yahoo.com

## مقدمه

فرسایش خاک و تصفیه آب آشامیدنی استفاده می‌شود. هم‌چنین، این ماده برای حفظ ماده برای حذف سرب، کادمیم و مس از محلول‌های آبی نیز به کار می‌رود (۱۱).

پتانسیل کانی مونت‌موریلونیت در جذب سطحی فلزات سنگین از خاک و آب‌های آلوده در مطالعات مختلف ثابت شده است (۱۰). آبولینو و همکاران (۲) برهم‌کنش یون‌های فلزی را با کانی‌های مونت‌موریلونیت و ورمیکولیت مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که رفتار دو رس، تابعی از pH و قدرت یونی بود. مطالعات حمیدپور و همکاران (۱۰) نشان داده است که مونت‌موریلونیت، توانایی خوبی برای جذب کادمیم و سرب از آب‌های آلوده دارد.

با وجود این‌که تحقیقات متعددی در مورد جذب فلزات سنگین بر روی کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز انجام پذیرفته، اطلاعات چندانی درباره‌ی جذب کادمیم به‌وسیله‌ی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با پلی‌اکریل آمید وجود ندارد. لذا تحقیق حاضر با هدف تعیین ویژگی‌های جذبی کانی‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده با پلی‌اکریل آمید برای کادمیم انجام گرفت.

## مواد و روش‌ها

نمونه‌ی کانی مورد استفاده در این تحقیق از معدن مهرگان (انارک اصفهان) تهیه شد. نمونه‌ی کانی به‌وسیله‌ی آسیاب سنگ شکن پودر و از الک با مش ۲۷۰ (۰/۰۵ میلی‌متر) عبور داده شد. جداسازی ناخالصی‌های شن در نمونه‌ها به‌روش ثقلی انجام گرفت (۱).

برای اصلاح کانی در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری عاری از جو هوا، ۳۰ گرم از رس مورد نظر ریخته شد و به آن ۳۰۰ میلی‌لیتر متانول خشک اضافه شد. ۵ گرم از مونومر اکریل آمید به بالن اضافه و آن‌گاه به‌مدت ۱۰ دقیقه بهم زده شد. سپس به‌آرامی ۰/۵ گرم از آغازگر بنزویل پروکساید افزوده گردید و به‌آهستگی دمای ظرف واکنش افزایش داده شد تا به دمای

یکی از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی و در حال توسعه، پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده به عناصر سنگین می‌باشد. تا کنون روش‌های مختلفی برای پالایش آب، خاک، فاضلاب‌های صنعتی، رسوبات و پسماندهای آلوده به فلزات سنگین ابداع شده است (۱۶). یکی از روش‌های کارا، اقتصادی و مؤثر برای پالایش محیط‌های آلوده به عناصر سنگین، روش تبادل- جذب یونی است (۴). کانی‌های رسی به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند بار لایه‌ای زیاد، سطح ویژه بالا، ظرفیت انبساط و انقباض و کلوئیدی بودن آن‌ها توجه بسیاری از محققین را به‌عنوان جاذب عناصر سنگین به خود جلب نموده‌اند (۶).

یکی از کانی‌های مورد استفاده در تثبیت شیمیایی عناصر سنگین، کانی مونت‌موریلونیت می‌باشد. مونت‌موریلونیت یک کانی رسی سیلیکاتی ورقه‌ای از گروه اسمکتیت‌ها است. ذرات این کانی، بشقابی شکل و با میانگین قطری نزدیک به یک میکرومتر هستند. این کانی در صنایع مختلفی مانند پتروشیمی، نفت، سدسازی، آرایشی، پزشکی و داروسازی کاربرد دارد. مونت‌موریلونیت به‌دلیل فعالیت کلوئیدی زیاد، ویژگی‌های سطحی مانند نقطه بار صفر (ZPC) پایین، تراکم بار سطحی زیاد، گروه‌های عامل سطحی فراوان، در جذب فلزات سنگین از آب و تثبیت آنها در خاک پتانسیل زیادی دارد (۴).

از لیگاندهای مختلفی برای اصلاح کانی‌های رسی به‌منظور افزایش ظرفیت جذب آنها استفاده می‌شود. یکی از لیگاندهایی که توانایی جذب عناصر سنگین را دارد، پلی‌اکریل آمید می‌باشد. پلی‌اکریل آمید با نام آیوپاک پلی ۲-پروپن آمید یا پلی ۱-کربامویل اتیلن پلیمری ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-$ ) است که از زیر واحدهای اکریل آمید تشکیل شده است. این پلیمر دارای ساختار زنجیره خطی ساده و یا دو ردیفه که از N و  $^1\text{N}$  متیلن بیس اکریل آمید سنتز شده است. این ماده‌ی آلی در تصفیه خانه‌های فاضلاب، کاغذسازی، افزایش تهویه و کاهش

### آزمایش هم‌دماهای جذب

مطالعات هم‌دماهای جذب در الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم و در دمای آزمایشگاه (۲±۲۵ درجه سلسیوس) انجام گرفت. بدین منظور مقادیر معینی کادمیم از محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کادمیم به ظروف پلی اتیلنی سانتریفیوژ حاوی سوسپانسیون رس اضافه گردید به طوری که غلظت اولیه کادمیم از ۱/۵ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر متغیر بود ( غلظت‌های به کار رفته عبارت بودند از: ۱/۵، ۳/۵، ۴/۵، ۶، ۷/۵، و ۱۰ میلی گرم در لیتر با دو تکرار). برای هر سطح غلظت کادمیم بکار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. pH سوسپانسیون‌ها به‌وسیله مقادیر ناچیزی از محلول ۰/۱ مولار اسید نیتریک بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش‌آزمایش‌ها، تنظیم گردید، به طوری که pH نهایی همه نمونه‌ها ۵/۵ ± ۰/۱ بود. سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه تکان داده شدند و پس از سانتریفیوژ (با سرعت دورانی ۲۰۰۰ دور در ۱۰ دقیقه) بخش زلال رویی از بخش جامد جدا گردید. ۵ میلی‌لیتر از عصاره تعادلی موجود در هر ظرف، به‌وسیله پیپتور برداشته شد و با اضافه کردن ۱۰۰ میکرولیتر اسید نیتریک غلیظ در یخچال نگه‌داری گردید. غلظت کادمیم در محلول‌های تعادلی به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج اتمی مدل GBC- Avanta-PM اندازه‌گیری شد (۱۰).

### محاسبات

میزان کادمیم جذب شده به‌وسیله کانی مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید در هر نمونه با توجه به غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad [1]$$

که در این رابطه،  $q_e$  میزان کادمیم جذب شده توسط کانی‌ها (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_i$  و  $C_e$  غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم (میلی‌گرم بر لیتر) و  $M$  جرم کانی (گرم) است.

رفلاکس رسید. آن‌گاه به مدت ۲ ساعت در دمای رفلاکس باقی ماند. پس از سرد کردن مخلوط واکنش، با استفاده از قیف بوختر سوسپانسیون صاف گردید. رسوب روی صافی ۳ مرتبه با استون شستشو داده شد، آن‌گاه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در درون آون خشک گردید (۱).

الگوی پراش پرتو ایکس به‌وسیله دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس (B8 advance) با لامپ مسی، در ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر انجام گردید. تجزیه عنصری نمونه با استفاده از دستگاه تجزیه عنصری اندازه‌گیری گردید. هم‌چنین سطح ویژه خارجی کانی به‌روش سیرس (۱۷) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به‌روش استات سدیم (۵) اندازه‌گیری شد.

### جذب وابسته به pH

همه مطالعات جذب وابسته به pH در الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم و در دمای آزمایشگاه (۲±۲۵ C°) انجام گرفت. غلظت تعلیق‌های مونت‌موریلونیت در کلیه سیستم‌های مورد مطالعه ۱۰ گرم در لیتر بود.

آزمایش‌های جذب وابسته به pH، در محدوده pH بین ۴ تا ۸/۵ انجام گردید. به هر یک از ظروف حاوی سوسپانسیون رس، مقدار معینی کادمیم از محلول ذخیره‌ای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیم به‌وسیله پیپتور دستی دیجیتال قابل تنظیم افزوده شد، به طوری که غلظت کادمیم در تمامی نمونه‌های این آزمایش ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بود. برای تنظیم pH از HNO<sub>3</sub> و NaOH ۰/۱ نرمال استفاده شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت به‌وسیله شیکر تکان داده شدند.

بر اساس بررسی‌های سینتیکی، این مدت زمان برای رسیدن واکنش‌های جذب کادمیم به حالت شبه تعادل کافی بود. بعد از اتمام این مدت، pH نهایی تعلیق‌ها اندازه‌گیری شد و محلول تعادلی آنها به‌وسیله سانتریفیوژ (با سرعت دورانی ۲۰۰۰ دور در ۱۰ دقیقه) از بخش جامد جدا گردید. سپس غلظت کادمیم در کلیه محلول‌ها به‌وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

بر گرم) می‌باشند. ثابت  $K_L$  (لیتر بر گرم)، بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی (قدرت پیوند) بوده که هرچه  $K_L$  بزرگتر باشد، این تمایل بیشتر است.

### معادله کوبله- کوریگان

این مدل سه پارامتری، ترکیبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد و اخیراً در مطالعات جذب فلزات سنگین به‌وسیله‌ی جذب‌کننده‌ها مورد استفاده وسیعی قرار گرفته است (۱۰). این مدل به‌صورت زیر بیان می‌شود (۱۲):

$$q_e = \frac{AC_e^\beta}{1+BC_e^\beta} \quad [4]$$

که در آن  $A$  و  $B$  ضرایب مربوط به شدت جذب می‌باشند.

### نتایج و بحث

#### کانی مورد مطالعه

ظرفیت تبادل کاتیونی مونت‌موریلونیت طبیعی مورد استفاده در این تحقیق ۷۶ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و سطح ویژه خارجی آن ۲۷/۵ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. کانی مونت‌موریلونیت اصلاح شده نیز دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۸۲ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و سطح ویژه آن ۲۳ مترمربع بر گرم بود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده در شکل ۱ آمده است. پیک رده اول کانی مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده به‌ترتیب در ۲ تنای ۱۲/۵۴ و ۱۲/۳۶ آنگستروم می‌باشد که نشان‌دهنده نفوذ نکردن لیگاند پلی‌اکریل‌آمید بین لایه‌های رس است. افزایش شدت پیک رده اول کانی اصلاح شده، به‌دلیل آمورف بودن لیگاند و مؤید قرار گرفتن پلی‌اکریل‌آمید در سطح رس می‌باشد.

این لیگاند احتمالاً به‌وسیله مکانیسم‌های پیوند هیدروژنی بین اکسیژن‌های صفحه قاعده رس و گروه آمید پلی‌اکریل‌آمید و پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آلومینول و

برازش هم‌دماهای فروندلیچ، لانگمویر و کوبله- کوریگان با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی به‌کمک نرم‌افزار Data Fit و مقایسه‌ی مدل‌ها در توصیف داده‌های جذب بر اساس ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SSE) انجام شد.

#### تئوری هم‌دماهای مورد استفاده

هم‌دماهای جذب، روابطی هستند که کمیت یک یون یا مولکول جذب‌شونده روی فاز جامد را به‌عنوان تابعی از غلظت آن یون در محلول تعادلی در دمای ثابت نشان می‌دهند (۱۴). معادلات متعددی برای بیان ریاضی رابطه بین مقدار یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی مورد استفاده قرار گرفته است که معروف‌ترین آنها هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند. در این تحقیق علاوه‌بر این هم‌دماها، از مدل کوبله- کوریگان نیز استفاده شد.

#### معادله فروندلیچ

شکل کلی معادله تجربی فروندلیچ عبارت است از (۹):

$$q_e = K_F C_e^n \quad [2]$$

که در آن  $q_e$  مقدار عنصر جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_e$  غلظت عنصر در حال تعادل (میلی‌گرم بر لیتر) و  $K_F$  و  $n$  ضرایب مدل می‌باشند.

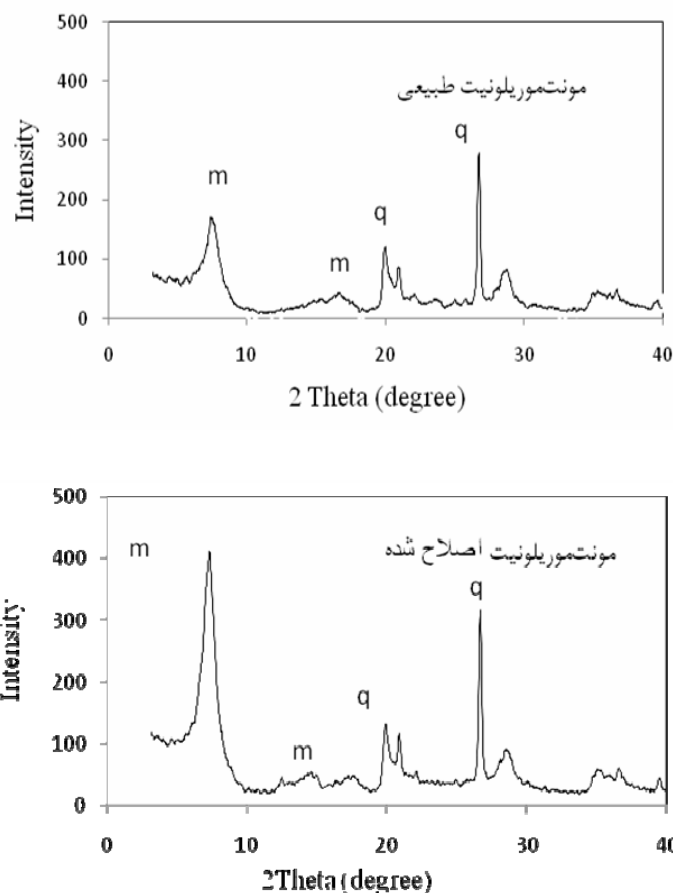
#### معادله لانگمویر

معادله‌ی لانگمویر در اصل برای جذب سطحی گازها توسط جامدات مورد استفاده قرار گرفته بود (۲۰).

شکل کاربردی معادله‌ی لانگمویر به‌صورت زیر است (۱۳):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [3]$$

که در آن  $q_{\max}$  حداکثر مقدار جذب (میلی‌گرم بر گرم) و  $q_e$  مقدار جذب شده در تعادل با غلظت  $C_e$  (میلی‌گرم



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده (m: مونت‌موریلونیت، q: کوآرتز)

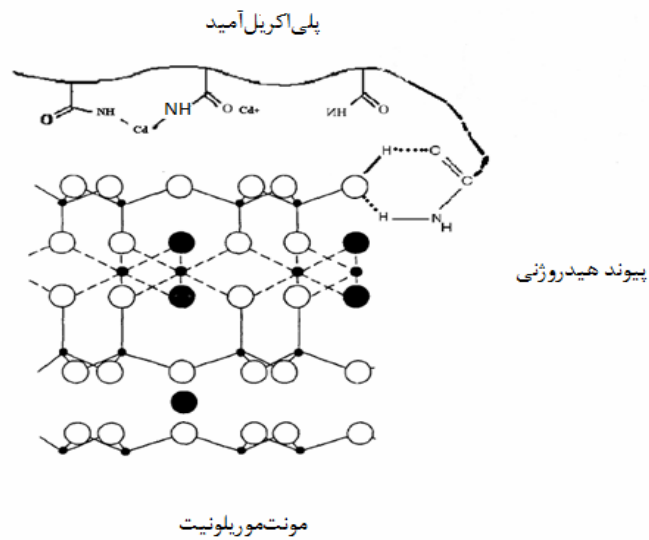
سوسپانسیونی لازم است. تشکیل گونه‌های فلزی آبدوشی شده و هیدروکسی کمپلکس‌ها، وابسته به pH محلول و غلظت اولیه یون‌های فلزی است. این مکانیسم می‌تواند در جذب کاتیون‌های فلزی به‌وسیله تغییرات تبادل یونی در جذب گونه‌های هیدروکسی کمپلکس‌ها مؤثر باشد (۳ و ۱۹). نتایج گونه‌بندی شبیه‌سازی شده به‌وسیله برنامه Visual Minteq نشان داد که در محدوده pH مورد آزمایش، گونه  $Cd^{+2}$ ، مهم‌ترین گونه کادمیم موجود در محلول بود و حدود ۹۹ درصد از کادمیم را گونه  $Cd^{+2}$  تشکیل می‌دهد. کمتر بودن جذب کادمیم در pH 4 در مونت‌موریلونیت طبیعی، احتمالاً به دلیل رقابت پروتون با گونه  $Cd^{+2}$  برای جذب روی مکان‌های جذبی کانی طبیعی است. هم‌چنین، ممکن است که

سیلانول لبه‌های رس با گروه آمید پلی‌اکریل‌آمید، به سطوح خارجی رس پیوند شده است.

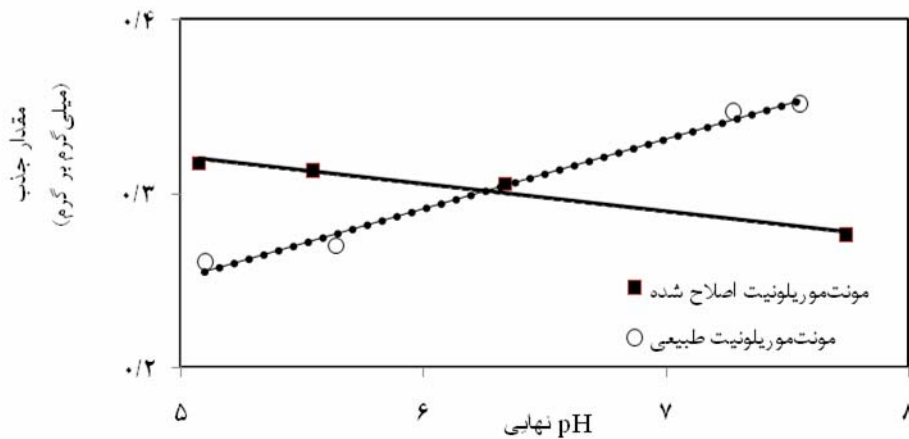
#### اثر pH بر جذب کادمیم روی کانی

اثر pH بر کارایی جذب کادمیم توسط کانی مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده در شکل ۳ ارائه شده است. با افزایش pH، میزان جذب کادمیم به‌وسیله مونت‌موریلونیت طبیعی افزایش یافت ولی جذب کادمیم توسط مونت‌موریلونیت اصلاح شده با افزایش pH، کاهش پیدا کرد.

به‌منظور تفسیر اثر pH بر رفتار جذبی کادمیم به‌وسیله مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده، اطلاعاتی از گونه‌بندی کادمیم در محلول و pH نهایی

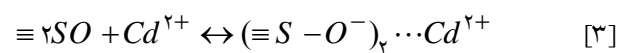
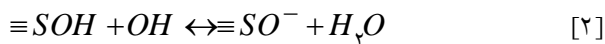


شکل ۲. مکانیسم پیوند پلی اکریل آمید با کانی مونت موریلونیت طبیعی و جذب کادمیم به وسیله رس اصلاح شده



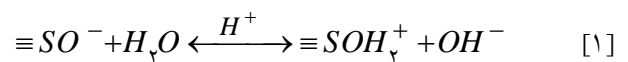
شکل ۳. اثر pH بر کارایی جذب کادمیم توسط مونت موریلونیت طبیعی و مونت موریلونیت اصلاح شده

افزایش جذب کادمیم شد.



نتایج این بخش از تحقیق با یافته‌های حمیدپور و همکاران (۱۰) بر روی جذب کادمیم بوسیله مونت موریلونیت طبیعی ایران (بتونیت) هم خوانی دارد. نتایج این محققین نتایج نشان

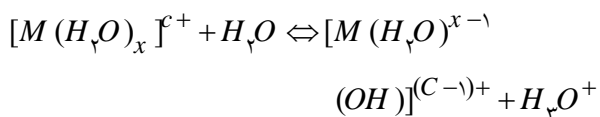
گروه‌های عامل هیدروکسیل سطوح کانی‌ها، در حضور آب و در محیط‌های اسیدی، موجب تشکیل برخی کمپلکس‌های آبی گردد (۱۷).



این بار سطحی مثبت از جذب کادمیم در pH‌های اسیدی جلوگیری می‌کند. با افزایش pH از ۴ تا ۷، بار منفی وابسته به pH سطوح مونت موریلونیت افزایش و در نتیجه منجر به

می‌باشد (۱۵).

[۴]



نتایج این بخش از تحقیق با یافته‌های مانجو و همکاران (۱۵) مطابقت دارد. این پژوهشگران کاهش جذب کادمیم به‌وسیله اکسیدهای آهن اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید را با افزایش pH سوسپانسیون از ۴ تا ۸ گزارش کردند.

با مقایسه جذب کننده‌ها، کانی اصلاح شده در pH های اسیدی، مقدار بیشتری کادمیم نسبت به کانی طبیعی جذب کرد. این موضوع ممکن است به علت کلاته شدن بخشی از کادمیم محلول به‌وسیله گروه‌های عامل CONH<sub>2</sub>- پلی‌اکریل‌آمید جذب سطحی شده توسط رس و تشکیل کمپلکس‌های سطحی سه‌گانه‌ی فلز-لیگاند-رس باشد (شکل ۲). بنابراین، با توجه به این‌که اغلب pH زه‌آب‌های معادن و آب‌های آلوده، اسیدی می‌باشد، کانی مونت‌موریلونیت اصلاح شده، می‌تواند در پالایش این نوع آب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

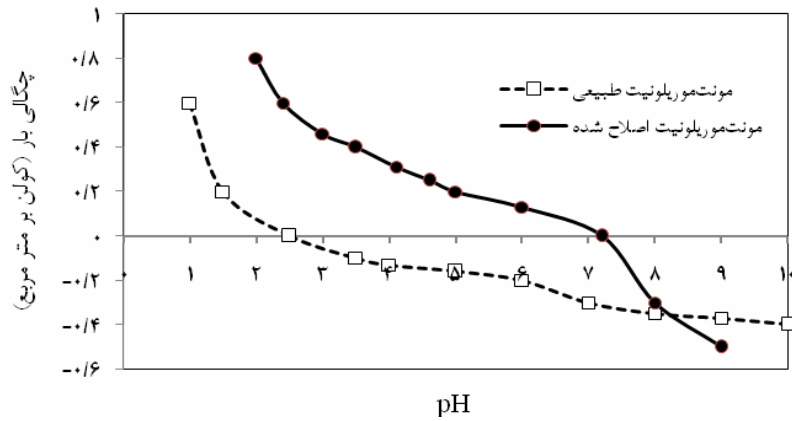
#### هم‌دماهای جذب کادمیم

شکل‌های ۵ و ۶ هم‌دمای جذب سطحی کادمیم روی مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده را نشان می‌دهند. مطابق تقسیم‌بندی گیلز، هم‌دماهای جذب کادمیم در مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده، هر دو در کلاس S از نظر نوع شکل قرار می‌گیرند. در این نوع هم‌دما، با افزایش غلظت ماده جذب‌سطحی شونده، در ابتدا شیب افزایش می‌یابد، ولی در نهایت با پر شدن مکان‌های جذب‌سطحی کننده خالی کاهش یافته و به صفر می‌رسد. این نوع هم‌دما نشان می‌دهد که سطح در غلظت‌های کم تمایل کمی به جذب ماده جذب سطحی شونده دارد و این تمایل در غلظت‌های بیشتر افزایش می‌یابد. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خط‌های استاندارد برآورد حاصل از برآزش مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و

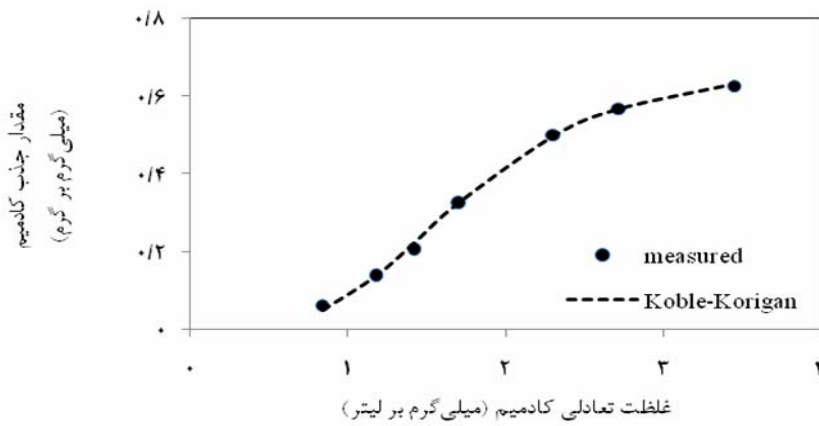
داد که جذب کادمیم با افزایش pH افزایش یافت. آبولینو و همکاران (۲) نیز با بررسی برهم‌کنش مونت‌موریلونیت با عناصر سنگین در pH های متفاوت، دریافتند که در pH های بیش‌تر از ۵/۵، جذب عناصری چون  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{+2}$  و  $Pb^{2+}$  روی مونت‌موریلونیت افزایش می‌یابد تا این‌که در pH معادل ۸ به صددرصد جذب (اشغال تمام سایت‌ها) می‌رسد. در بررسی‌های به‌هاتاچاریا و گوپتا (۴) جذب عناصر آهن، نیکل و کبالت روی مونت‌موریلونیت با افزایش pH افزایش یافت. یافته‌های استام (۲۱) نشان داد که جذب لبه‌ای اغلب جاذب‌ها از قبیل رس‌ها یا اکسیدهای فلزی، در pH های بالاتری نسبت به جاذب‌های آلی انجام می‌گیرد. در پژوهش دیگری از پلی‌اکریل‌آمید در شرایط رقابتی و غیر رقابتی برای حذف مس، سرب و کادمیم استفاده شد و نتایج نشان داد که جذب فلزات سنگین با افزایش pH خاک، افزایش یافت (۱۱). این نتیجه با یافته‌های تحقیق حاضر مطابقت نداشت.

با افزایش pH، از ۵ تا ۶/۵، میزان کادمیم جذب شده توسط کانی اصلاح شده، به‌طور معنی‌داری تحت تأثیر pH محیط قرار نگرفت، ولی با رسیدن pH محلول به ۸، میزان کادمیم جذب شده توسط کانی اصلاح شده به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. به‌منظور بررسی دلیل کاهش جذب سطحی کادمیم به‌وسیله اصلاح شده، نقطه بار صفر کانی تعیین شد (شکل ۴). اصلاح کانی با اکریل‌آمید موجب تغییر نقطه بار صفر کانی (pHpzc) شد. نقطه بار صفر کانی مونت‌موریلونیت طبیعی کمتر از ۲/۵ بود. به‌عبارت دیگر، کانی مونت‌موریلونیت طبیعی در محدوده وسیعی از pH های محیط دارای بار منفی بیشتر و در نتیجه قدرت جذب کاتیون‌های فلزی می‌باشد. ولی نقطه بار صفر کانی اصلاح شده با پلی‌اکریل‌آمید بیشتر از ۷ بود. این موضوع نشان‌دهنده این‌است که کانی اصلاح شده، در محدوده‌ی کمتری از pH های محیط دارای بار خالص منفی و در نتیجه قدرت جذب کاتیون‌های فلزی می‌باشد.

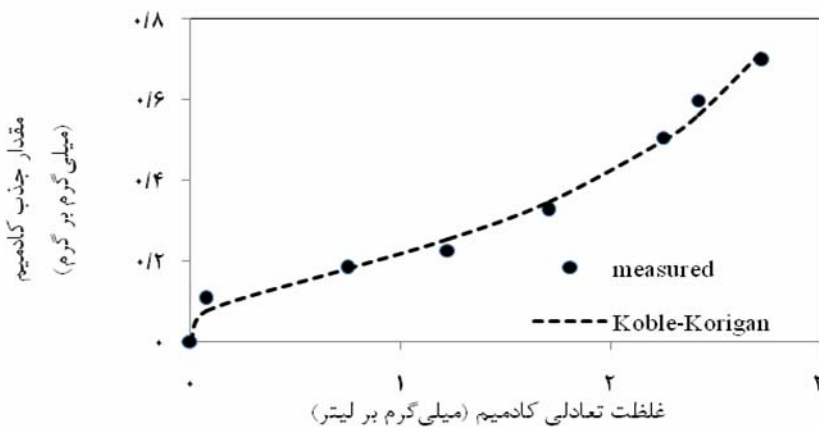
دلیل کاهش جذب کادمیم در pH برابر ۸ احتمالاً تشکیل گونه‌های هیدروکسی کمپلکس‌های کادمیم مطابق واکنش زیر



شکل ۴. تغییرات چگالی بار کانی با تغییر pH



شکل ۵. همدمای جذب سطحی کادمیم روی کانی مونت موریلونیت طبیعی به همراه مدل کوبله- کوریگان برازش یافته بر آنها



شکل ۶. همدمای جذب سطحی کادمیم روی کانی مونت موریلونیت اصلاح شده به همراه مدل کوبله- کوریگان برازش یافته بر آنها



جدول ۱. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و کوبله-کورینگان بر داده‌های جذب کادمیم

مدل	مونت‌موریلونیت طبیعی	مونت‌موریلونیت اصلاح شده
فروندلیچ		
$K_F$	۰/۱۵	۰/۱۸
$n$	۱/۲۱	۱/۲۹
$R^2$	۰/۹۶	۰/۹۷
SEE	۰/۰۶۴	۰/۰۵
لانگمویر		
$q_{max} (mg\ g^{-1})$	۰/۶	۰/۷
$k_L (L\ g^{-1})$	۰/۱۱	۰/۱۴
$R^2$	۰/۹	۰/۹۴
SEE	۰/۱۴	$5/67 \times 10^{-2}$
کوبله-کورینگان		
$A(Mg^{1-b}\ g^{-1}\ L^b)^b$	۰/۴	۰/۹۴
$B(L^b\ mg^{-b})$	۱/۲۱	۱/۲۹
$\beta$	۰/۲۵	۱/۱۳
$R^2$	۰/۹۹	۰/۹۹
SEE	$1/07 \times 10^{-2}$	$1/68 \times 10^{-3}$

حداکثر ظرفیت جذب کانی‌های تعیین شده به‌وسیله مدل لانگمویر برای مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده به ترتیب ۰/۶ و ۰/۷ میلی‌گرم بر گرم بود و ثابت تمایل جذب ( $K_L$ ) نیز برای این کانی‌ها به ترتیب ۰/۱۱ و ۰/۱۴ تعیین گردید که این نتایج نیز نشان‌دهنده‌ی ظرفیت بیشتر و تمایل بیشتر کانی مونت‌موریلونیت اصلاح شده در مقایسه با کانی طبیعی برای جذب کادمیم می‌باشد.

هر سه مدل، جذب کادمیم را توسط کانی مونت‌موریلونیت به‌خوبی توصیف کردند، ولی مدل کوبله-کورینگان با کمترین انحراف از داده‌ها و بیشترین ضریب تبیین ( $R^2$ ) نسبت به دو مدل دیگر، بهترین برازش را بر داده‌های جذبی داشت. حمیدپور و همکاران (۱۰) نیز گزارش کردند که مدل کوبله-کورینگان بهترین برازش را بر داده‌های جذب کادمیم و سرب

کوبله-کورینگان بر داده‌های جذب کادمیم در مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده در جدول ۱ ارائه گردیده است.

ضریب  $n$  مدل فروندلیچ که به‌عنوان معیاری از شدت جذب است، برای مونت‌موریلونیت طبیعی و مونت‌موریلونیت اصلاح شده به ترتیب ۱/۲ و ۱/۳ تعیین گردید. انحراف  $n$  از واحد، نشان‌دهنده‌ی جذب غیرخطی روی سطوح غیرهمگن می‌باشد (۸). به‌عبارت دیگر، با افزایش پوشش سطحی بر روی کانی، انرژی جذب به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد. ثابت  $K_F$  که معیاری از قدرت جذب است، برای مونت‌موریلونیت اصلاح شده از کانی مونت‌موریلونیت طبیعی بیشتر بود. بزرگ‌تر بودن این ضریب، بیانگر این است که مونت‌موریلونیت اصلاح شده در مقایسه با مونت‌موریلونیت طبیعی، با شدت بیشتری کادمیم را جذب می‌نماید.

روی بتونیت داشته است.

مونت موریلونیت طبیعی به دلیل افزایش بار منفی وابسته به pH، افزایش یافت، در حالی که در مونت موریلونیت اصلاح شده با افزایش pH، میزان جذب کادمیم کاهش یافت. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که مونت موریلونیت اصلاح شده، جذب کننده خوبی برای حذف کادمیم از زه آب های اسیدی معادن می باشد.

## نتیجه گیری

تمایل، شدت و حداکثر ظرفیت جذب کادمیم در مونت موریلونیت اصلاح شده بیشتر از مونت موریلونیت طبیعی بود. با افزایش pH، میزان جذب کادمیم توسط کانی

## منابع مورد استفاده

۱. رنجبر کریمی، ر. ۱۳۸۱. بررسی واکنش های جدید ۲- کوتو متیل - کینولین ها. پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه اصفهان.
2. Abollino, O., A. Giacomino, M. Malandrino and E. Mentasti. 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Appl. Clay Sci.* 38:227-236.
3. Barthomeuf, D. 1996. Basic zeolites: characterization and uses in adsorption and catalysis. *Catal Rev.* 38: 521-612.
4. Bhattacharyya, K. G. and S. S. Gupta. 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbent for Fe(II), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Appl. Clay Sci.* 41:1-9.
5. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. PP: 891-900. *In: Black, C.A. (Ed.), Methods of Soil Analysis: Part 2. Madison, Amer. Soc. Agron.*
6. Churchman, G. J., W. P. Gates, B. K. G. Theng and G. Yuan. 2006. Clays and clay minerals for pollution control, *Handbook of Clay Science. Chapter 11.1. pp.* 625.
7. Davis, A. P. and M. Upadhyaya. 1996. Desorption of cadmium from goethite (alpha-FeOOH). *Water Res.* 30: 1894-1904.
8. Essington, M. E. 2004. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach.* CRC Press., Boca Raton , Florida.
9. Freundlich, H. M. F. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57: 385-470.
10. Hamidpour, M., M. Afyuni, M. Kalbasi and H. Shariatmadari. 2010. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. *Intl. Agrophys.* 24: 253-259.
11. Kasgoz, H., S. Ozgumus and M. Orbay. 2003. Modified Polyacrilamid hydrogels and their application in removal of heavy metal ions. *Polymers.* 44: 1785-1793.
12. Koble, R. A. and T. E. Corrigan. 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 383-387.
13. Langmuir, I. 1918. Adsorption of gas on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.
14. Limousin, G., J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes and M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, Modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22: 249-275.
15. Manju, G. N., K. Anoop Krishna, V. P. Vinod and T. S. Anirudhan. 2002. An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide. *J. Hazard. Mater.* 91: 221-238.
16. Martin, T. A. and M. V. Ruby. 2004. Review of in situ remediation technologies for lead, zinc and cadmium in soil. *Remediation.* 3: 35-53.
17. Mathialagan, T. and T. Viraraghavan. 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite. *J. Hazard. Mater.* 94: 291-303.
18. Sears, G. 1956. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. *Anal. Chem.* 28: 1981-1983.
19. Smith, E.H. 1998. Surface complexation modeling of metal removal by recycled iron sorbent. *J. Environ. Sci. Eng.* 10: 913-20.
20. Sparks, D. I. 2003. *Environmental Soil Chemistry.* Academic Press., San Diego, California.
21. Stumm, W. 1992. *Chemistry of The Solid-Water Interface.* John Wiley Science, New York.

## Sorption of Cd from Aqueous Solutions by Natural and Polyacrylamide-Modified Montmorillonite

S. Farahi, M. Hamidpour\*, H. Shirani, H. Dashti and M. Heshmati<sup>1</sup>

(Received : Feb. 29-2012 ; Accepted : Aug. 6-2012)

### Abstract

This research was conducted to study the effect of natural and polyacrylamide-modified montmorillonite on the sorption of Cd from aqueous solutions. The sorption of Cd on the sorbents was studied as a function of pH (Cd concentration: 10 mg L<sup>-1</sup>) in the range of 4-8.5, and as a function of metal concentration (Cd concentration in the range of 1-10 mgL<sup>-1</sup>) using a 24h batch equilibration. Experimental and modeling data from equilibrium investigations revealed that the Koble–Corrigan sorption model describes the interaction between Cd and the two sorbents better than the Freundlich and Langmuir models. The values of K<sub>F</sub> constant of Freundlich and K<sub>L</sub> constant of Langmuir models were higher for sorption of Cd onto the modified montmorillonite than for those of natural montmorillonite. Maximum sorption capacity calculated from the Langmuir model was 0.6 and 0.7 mg g<sup>-1</sup> for natural and modified montmorillonite, respectively. These values are indications of high sorption affinity of Cd to montmorillonite in the presence of polyacrylamide. The amount of Cd sorbed by modified montmorillonite decreased by increasing solution pH while Cd sorption by natural montmorillonite increased by increasing the solution pH.

**Keywords:** Montmorillonite, Polyacrylamide, Cd, Sorption isotherms.

---

1. Dept. of Soil Sci., College of Agric., Valie- Asr Univ.of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran.

\*: Corresponding Author, Email: mohsen\_hamidpour@yahoo.com