

## حذف بور از محلول‌های آبی به وسیله‌ی کانی زئولیت اصلاح‌شده با هگزادسی‌تری‌متیل‌آمونیم (HDTMA)

فرزانه پولادی<sup>۱</sup> و محسن حمیدپور<sup>۲\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۸/۲۵)

### چکیده

به دلیل این که بور در محیط‌های آبی (آب و محلول خاک) به صورت گونه‌ی بدون بار  $B(OH)_3$  و گونه‌ی باردار منفی  $B(OH)_4^-$  می‌باشد، حذف آن از آب بسیار مشکل است. امروزه، به منظور اصلاح و افزایش ظرفیت جذب کانی‌ها از لیگاندهای مختلف استفاده می‌شود. این تحقیق به منظور بررسی اثر زئولیت اصلاح‌شده با هگزادسی‌تری‌متیل‌آمونیم (HDTMA) بر جذب بور از محلول‌های آبی در محدوده‌ی pH بین ۶ تا ۹/۵، و در دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بور انجام شد. هم‌چنین اثر قدرت یونی و نوع کاتیون ( $0/06$ ،  $0/03$  مولار نیترات کلسیم یا نیترات منیزیم) بر جذب بور در غلظت پنج میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. تمامی آزمایش‌های هم‌دمای جذب در pH  $9/5 \pm 0/1$ ، در الکترولیت زمینه‌ی نیترات کلسیم و در شش سطح غلظت بور (۱ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) انجام گرفت. نتایج آزمایشات جذب وابسته به pH نشان داد که با افزایش pH، میزان جذب بور به وسیله‌ی کانی زئولیت اصلاح‌شده افزایش یافت و بیشترین جذب بور در pH  $9/5$  صورت گرفت. میزان جذب بور در حضور کاتیون کلسیم نسبت به منیزیم بیشتر بود. نتایج هم‌دمای جذب نشان داد که مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر جذب بور را به خوبی توصیف کردند، ولی مدل فروندلیچ با بیشترین مقدار ضریب تبیین ( $R^2=0/99$ ) و کمترین خطا ( $SEE=0/47$ ) بهترین برازش را بر داده‌های جذب زئولیت داشت. حداکثر ظرفیت جذب ( $q_{max}$ )، به وسیله‌ی مدل لانگمویر برای کانی زئولیت اصلاح‌شده  $120$  میلی‌مول بر کیلوگرم تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: بور، هم‌دمای جذب سطحی، زئولیت اصلاح‌شده، حذف

۱. گروه علوم خاک، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. گروه علوم خاک، دانشگاه ولیعصر رفسنجان

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

## مقدمه

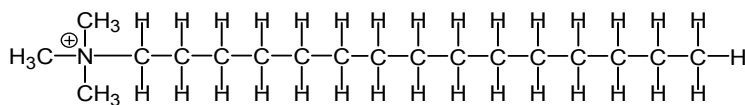
بور عنصری شبه فلزی است که در لیتوسفر و هیدروسفر به صورت وسیعی وجود دارد. اگرچه در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی‌شود، اما می‌تواند در کمپلکس با اکسیژن و دیگر عناصر وجود داشته باشد (۱۰). بور یکی از عناصر کم‌مصرف است که نه تنها برای رشد و توسعه گیاهان ضروری می‌باشد، بلکه برای حیوانات و انسان نیز عنصری مفید به‌شمار می‌رود. بور یکی از ترکیبات پرکاربرد برای صنایع متعدد محسوب می‌شود، به طوری که نمک‌های بور و اسیدبوریک در کارخانه‌های شیشه و چینی، تولید سیم، فرش، چرم، روغن‌های بهداشتی و آرایشی، مواد شیمیایی فتوگرافیک، فیبرهای ضدآتش، چوب‌های ضدآب، تولید کودهای شیمیایی، موادگندزدا، ترکیبات پاک‌کننده و سوخت‌های با انرژی بالا، کاربرد وسیعی دارند (۱۷).

مرز سمیت و کمبود این عنصر در گیاهان بسیار نزدیک به هم است (۱۰ و ۱۳) و اگر مقدار آن کمی بیشتر از نیاز گیاه باشد، باعث سمیت می‌شود (۱۰). اثرهای ظاهری سمیت بور، شامل نقاط زرد رنگ بر روی برگ و میوه گیاه، تسریع پوسیدگی و در نهایت مرگ گیاه می‌باشد (۱۷). حدود بحرانی غلظت بور در آب‌های آبیاری برای گیاهان حساس، ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر، برای گیاهان با حساسیت متوسط یک تا دو میلی‌گرم بر لیتر و برای گیاهان مقاوم دو تا چهار میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (۳). طبق پیشنهاد سازمان بهداشت جهانی، محدوده‌ی غلظت بور در آب‌های آشامیدنی برای بیشتر نقاط دنیا ۰/۱ تا ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر تشخیص داده شده است (۴).

حضور بور در آب‌های زیرزمینی وابسته به ویژگی‌های زمین‌شناسی هر منطقه است (۱۸). حسینی‌فرد و همکاران (۱) محدوده‌ی غلظت بور در آب‌های آبیاری مناطق پسته‌کاری رفسنجان را بین ۱/۱ تا ۳۲/۳ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کردند. هم‌چنین این محققین متوسط غلظت بور در آب‌های آبیاری مناطق

پسته‌کاری سمنان، کرمان، قزوین و یزد را به ترتیب ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳/۱ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کردند. اگرچه کمبود بور در خاک‌های درشت بافت شایع است، در مناطق خشک و نیمه‌خشک به دلیل سطح بالای بور در خاک و آب آبیاری، سمیت آن بیشتر حائز اهمیت است. فقدان زهکشی مناسب در خاک‌های شور می‌تواند باعث افزایش غلظت بور شود. آب‌شویی بور در خاک، به دلیل کندی حرکت آن، به مراتب مشکل‌تر از سدیم و کلر است (۱). اکثر روش‌های حذف بور از آب هزینه‌بر و بسیار وقت‌گیر هستند و تاکنون جاذب‌های گوناگونی برای حذف بور مورد مطالعه قرار گرفته‌است. اخیراً به انواع کانی‌های رسی به دلیل فراوانی، هزینه پایین و ویژگی‌های مانند بار لایه‌ای زیاد، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و خواص کلونیدی و ساختاری توجه بسیار زیادی شده است (۶). یکی از مواد ارزان قیمت و طبیعی برای حذف بور، زئولیت‌ها می‌باشند. خواص منحصر به فرد زئولیت و هم‌چنین در دسترس بودن آن در بسیاری از کشورها، باعث استفاده گسترده آن در فرآیندهای تبادل یونی برای حذف مواد سمی، یون‌های فلزی سنگین و آلاینده‌های رنگی از فاضلاب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی شده است (۱۶). زئولیت‌ها متعلق به گروه کانی‌های تکتوسیلیکات‌ها هستند. در ساختمان زئولیت سه جزء اصلی اسکلت آلومینوسیلیکاتی، کاتیون‌های تبادل‌ی و آب زئولیتی وجود دارد. جذب یونها توسط زئولیت به عواملی مانند ساختار، اندازه کانال‌های ساختاری، نوع یون، تراکم بار، بار یونی و غلظت محلول خارجی بستگی دارد (۱۲). با وجود این‌که تحقیقات متعددی در مورد جذب عناصر به‌ویژه فلزات سنگین به‌وسیله‌ی کانی‌های زئولیت ایران انجام شده است (۹)، اطلاعات چندانی درباره‌ی جذب بور به‌وسیله‌ی زئولیت ایران وجود ندارد.

به دلیل این‌که بور در محیط‌های آبی (آب و محلول خاک) به صورت گونه‌ی بدون بار  $B(OH)_3$  یا گونه‌ی باردار منفی  $B(OH)_4^-$  می‌باشد، حذف آن از آب بسیار مشکل است. هم‌چنین، به دلیل این‌که خالص بار الکتریکی اکثر کانی‌های رسی



شکل ۱. ساختار هگزادسی تری متیل آمونیوم (HDTMA) (۲۲)

با لیگاند HDTMA انجام شد. بیست گرم زئولیت اشباع‌شده از سدیم را با مقادیر معینی از محلول یک مولار HDTMA، معادل با ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت به‌تبادل رسانده شد. بعد از ۲۴ ساعت، سوسپانسیون با دور ۲۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و پس از شستشو در آب مقطر، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد (۲۲). به‌منظور بررسی ساختار شیمیایی کانی طبیعی و اصلاح‌شده طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج (Matson-1000 FT-IR) انجام گردید.

#### آزمایشات جذب

آزمایشات جذب بور در قالب سه آزمایش جذب وابسته به pH، اثر قدرت یونی و هم‌دمای جذب انجام شد. تمامی آزمایشات در دمای آزمایشگاه (۲۵±۲ درجه سلسیوس) و به‌روش پیمانه‌ای و در سه تکرار انجام شد. آزمایش‌های جذب وابسته به pH بور، در سه سطح (۶، ۸، ۹/۵) و دو غلظت بور (۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد. بدین‌منظور، ۰/۱ گرم کانی به ظروف پلی‌اتیلن ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم و ۲ سطح غلظت بور (۵ یا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر) افزوده شد. تنظیم pH براساس منحنی‌های تیتراسیون پیش‌آزمایش‌ها، با اضافه کردن مقادیر معینی از هیدروکسید سدیم و اسید نیتریک ۰/۰۳ مولار به سوسپانسیون‌ها انجام گرفت. به‌منظور تعیین هم‌دمای جذب بور، ۰/۱ گرم کانی به ظروف پلی‌اتیلن ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم و ۶ سطح غلظت بور (۱ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) افزوده شد. pH نهایی همه‌ی نمونه‌ها براساس حداکثر جذب در آزمایشات جذب وابسته به pH

در pH های معمول محیط (آب و خاک) منفی می‌باشد، گزارش شده است که توانایی کمی برای جذب گونه‌های شیمیایی با بار منفی (مانند بور) دارند (۲۰). امروزه، به‌منظور اصلاح و افزایش ظرفیت جذب کانی‌ها از لیگاندهای مختلف استفاده می‌شود. یکی از این لیگاندهای آلی، HDTMA یا هگزادسی تری متیل آمونیوم برماید با فرمول شیمیایی  $(\text{BrN}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3)$  می‌باشد. ساختار خطی آن در شکل یک ارائه شده است. مطالعات نشان داده است که زئولیت اصلاح‌شده با HDTMA، توانایی خوبی برای حذف فلزات سنگین با بار منفی مانند آنتیموان از آب‌های آلوده دارد (۲۲). تحقیق حاضر با هدف اصلاح زئولیت طبیعی ایران با HDTMA و تعیین ویژگی‌های جذبی کانی اصلاح‌شده برای بور انجام گرفت.

#### مواد و روش‌ها

نمونه‌ی کانی زئولیت مورد استفاده در این پژوهش از معدن فیروزکوه تهیه شد. نمونه‌های کانی به‌وسیله‌ی آسیاب سنگ شن پودر و از الک با مش ۲۷۰ (۰/۰۵ میلی‌متر) عبور داده و چندین بار توسط آب مقطر شسته و خشک شدند. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) کانی به‌روش استات سدیم اندازه‌گیری گردید (۶). قبل از انجام آزمایش کانی زئولیت به‌وسیله‌ی محلول یک مولار کلرورسدیم، اشباع شد. بدین‌منظور، ۱۰۰ گرم زئولیت را با ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار کلرورسدیم به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده و با دور ۲۶۰۰ سانتریفیوژ شد. این مرحله سه بار تکرار و بعد از هر مرحله با ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شست‌وشو انجام گرفت و در نهایت زئولیت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس طی یک شب خشک شد. به‌منظور افزایش ظرفیت جذب کانی، اصلاح زئولیت

## تئوری هم‌دماهای مورد استفاده

معادلات متعددی برای بیان ریاضی رابطه‌ی 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. شکل کلی معادله‌ی تجربی فروندلیچ عبارت است از:

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

که در آن  $q_e$  مقدار عنصر جذب شده (میلی مول بر کیلوگرم)،  $C_e$  غلظت عنصر در حال تعادل (میلی مول بر لیتر) و  $K_F$  و  $n$  ضرایب مدل می‌باشند (۹).

معادله‌ی لانگمویر در اصل برای جذب سطحی گازها توسط جامدات مورد استفاده قرار گرفته بود (۲۰) که شکل کاربردی معادله‌ی لانگمویر به صورت زیر است:

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

که در آن  $q_{\max}$  حداکثر مقدار جذب (میلی مول بر گرم)،  $q_e$  مقدار عنصر جذب شده (میلی مول بر کیلوگرم) و  $C_e$  غلظت عنصر در حال تعادل (میلی مول بر لیتر) می‌باشند. ثابت  $K_L$  (لیتر بر مول)، بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند) به طوری که هرچه  $K_L$  بزرگتر باشد این تمایل بیشتر است (۱۴).

## نتایج و بحث

## کانی مورد مطالعه

ظرفیت تبادل کاتیونی کانی ژئولیت طبیعی مورد استفاده در این تحقیق  $91 \pm 2$  سانتی مول بر کیلوگرم و سطح ویژه‌ی آن  $30 \pm 1$  مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. طیف مادون قرمز (FTIR) ژئولیت طبیعی و ژئولیت اصلاح‌شده در شکل ۲ نشان داده شده است. باندهای ظاهر شده در فرکانس  $2923$  و  $2852 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های آلکان ( $\text{CH}_2$ ) حاصل از HDTMA اضافه‌شده به سطح کانی می‌باشد، که نشان دهنده‌ی جذب سطحی این لیگاند توسط کانی می‌باشد (۱۱).

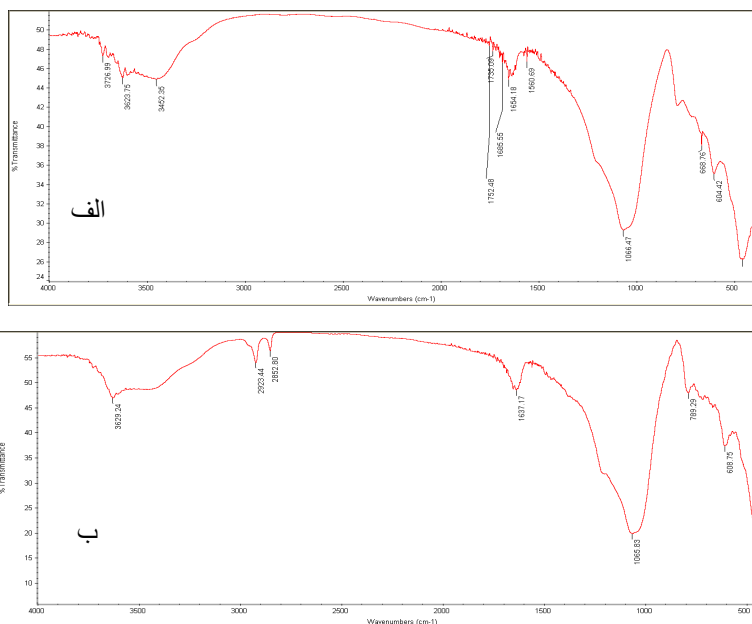
انتخاب گردید به طوری که pH نهایی همه‌ی نمونه‌ها  $9.5 \pm 0.1$  بود. به دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول بور با برخی از کاتیون‌ها و در نتیجه اثر این کمپلکس‌ها بر جذب بور توسط کانی‌ها، اثر کلسیم و منیزیم (کاتیون‌های اصلی آب و خاک) بر جذب بور بررسی شد. بدین منظور، مقادیر معینی از محلول اسید بوریک از محلول ذخیره‌ای (غلظت  $100$  میلی‌گرم بر لیتر) به وسیله‌ی پیتور برداشته شد و به ظروف پلی‌اتیلنی حاوی  $0.1$  گرم کانی و  $10$  میلی‌لیتر از هر کدام از الکترولیت‌های  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  و  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  در دو سطح ( $0.03$  و  $0.06$  مولار) اضافه تا غلظت پنج میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد. pH نهایی همه‌ی نمونه‌ها  $9.5 \pm 0.1$  بود. در تمامی آزمایشات ظروف پلی‌اتیلنی حاوی محلول، به مدت  $24$  ساعت هم‌زده شد و پس از سانتریفیوژ، پنج میلی‌لیتر از عصاره‌ی تعادلی موجود در ظرف به وسیله‌ی پیتور برداشته و در یخچال برای اندازه‌گیری نگه‌داری شد. غلظت بور، به روش آزومتین-اچ و به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر UV-1100 شرکت Mapada و در طول موج  $420$  نانومتر اندازه‌گیری شد (۱۹).

## محاسبات

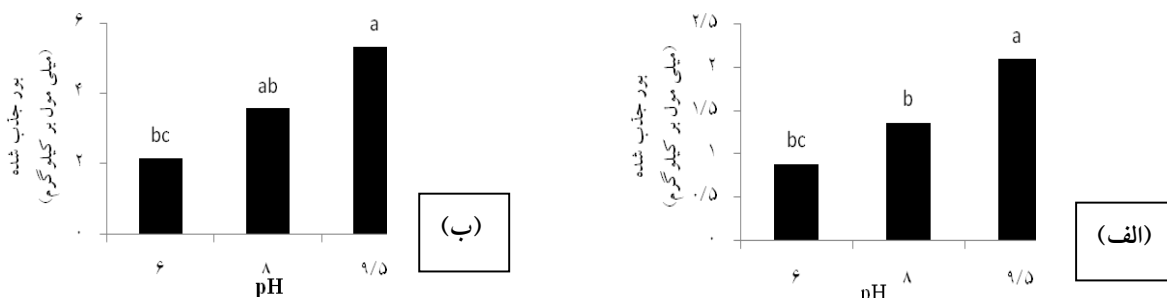
میزان بور جذب شده به وسیله‌ی کانی ژئولیت اصلاح شده در هر نمونه با توجه به غلظت‌های اولیه و تعادلی بور براساس رابطه‌ی زیر محاسبه گردید.

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

که در این رابطه  $q_e$  میزان بور جذب شده توسط کانی (میلی مول بر کیلوگرم)،  $C_i$  و  $C_e$  غلظت‌های اولیه و تعادلی بور (میلی مول بر لیتر)،  $M$  جرم کانی (گرم) و  $V$  حجم سوسپانسیون (لیتر) می‌باشد. برازش هم‌دماهای فروندلیچ و لانگمویر با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی به کمک نرم‌افزار DataFit و مقایسه‌ی مدل‌ها در توصیف داده‌های جذب براساس ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SSE) انجام شد.



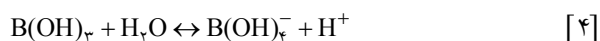
شکل ۲. الگوی طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) الف) زئولیت طبیعی و ب) زئولیت اصلاح‌شده



شکل ۳. اثر pH بر کارایی جذب بور توسط زئولیت اصلاح‌شده در دو سطح غلظت الف) ۵ و ب) ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر

pH محلول بستگی دارد (۳،۲ و ۸).

به‌منظور تفسیر اثر pH بر رفتار جذبی بور به‌وسیله‌ی زئولیت اطلاعاتی از گونه‌بندی بور در محلول لازم است. مطابق با واکنش-های زیر در pH کمتر از ۹ گونه غالب بور در محلول، گونه مولکولی B(OH)<sub>۳</sub> می‌باشد که با افزایش pH گونه باردار منفی B(OH)<sub>۴</sub><sup>-</sup> غالب می‌شود.



دلیل افزایش جذب بور با افزایش pH افزایش غلظت گونه

اثر pH بر کارایی جذب بور توسط کانی

اثر pH بر کارایی جذب بور توسط کانی زئولیت در شکل ۳ ارائه شده است. با افزایش pH، مقدار جذب بور در هر دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر توسط زئولیت اصلاح‌شده افزایش یافت. با تغییر pH از ۶ تا ۹/۵، جذب بور در سطح غلظت پنج میلی‌گرم بر لیتر بور از ۰/۸۸ به ۲/۰۸ میلی‌مول بر کیلوگرم، و در سطح غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، از ۲/۱۵ به ۵/۳۳ میلی‌مول بر کیلوگرم افزایش یافت. مقدار جذب بور به غلظت اولیه‌ی بور و

حضور یون کلسیم نسبت به منیزیم افزایش یافت. به‌طور کلی، ماهیت الکترولیت می‌تواند بر جذب سطحی بور روی سطح کانی‌ها تأثیر بگذارد. گزارش شده است که اثر نوع کاتیون (پتاسیم، کلسیم، سدیم و منیزیم) بر جذب بور توسط خاک در محدوده‌ی pH ۴ تا ۸/۵ معنی‌دار نمی‌باشد.

بیشترین مقدار جذب بور توسط خاک در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی نسبت به یک ظرفیتی، در pH بالاتر از ۸/۵ گزارش شد (۷ و ۸). هم‌چنین در بررسی میزان جذب بور توسط خاک در منطقه رومانا از ایالت کالیفرنیا در قدرت‌های یونی یکسان (۰/۰۱ مولار  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{MgCl}_2$  و  $\text{NaCl}$ ) مشاهده شده است که میزان جذب بور تا pH حدود ۸/۵ در حضور کلسیم بیشتر بود و در pH بیشتر از ۸/۵، میزان جذب بور در حضور منیزیم نسبت به سایر کاتیون‌ها افزایش یافت که به‌علت هم‌رسوبی با کانی‌های سیلیکاته منیزیم‌دار در pH بالا گزارش شده است (۸).

#### هم‌دماهای جذب بور

هم‌دماهای جذب سطحی روابطی هستند که کمیت یک یون یا مولکول جذب شونده بر روی فاز جامد را به‌عنوان تابعی از غلظت آن یون در محلول تعادلی در دمای ثابت نشان می‌دهند (۱۵). شکل ۶، هم‌دمای جذب سطحی بور روی زئولیت اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خط‌های استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب بور در کانی اصلاح‌شده در جدول ۱ ارائه گردیده است. براساس معیارهای انتخاب هم‌دمای مناسب ( $R^2$  و SEE) مدل فروندلیچ با  $R^2 = 0/99$  جذب بور به‌وسیله‌ی زئولیت را به‌خوبی توصیف کرد.

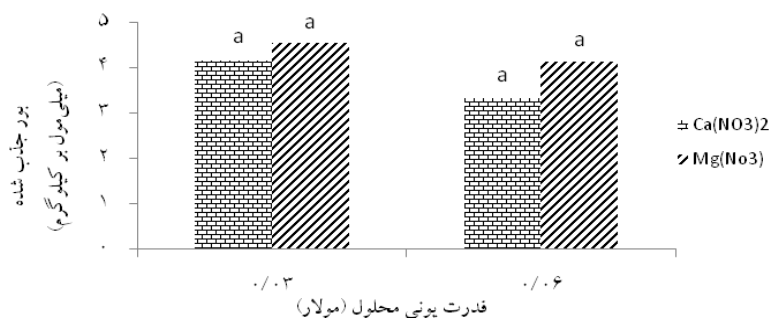
گزارش شده است که در جذب بور توسط کانی بنتونایت، ایلات و سپیولایت نیز هر دو مدل برازش خوبی بر داده‌های جذب داشتند (۱۳). ضریب  $n$  مدل فروندلیچ که به‌عنوان معیاری از شدت جذب است، برای زئولیت اصلاح‌شده ۱/۳۶ تعیین شد.

$\text{B(OH)}_4^-$  می‌باشد که به‌وسیله‌ی مکانیسم تبادل لیگاندی (نفوذ آنیونی) جذب رس می‌شود. بر اساس این تئوری اکسیژن‌های موجود در سطح و لبه‌های رس‌های سیلیکاتی توسط آنیون  $\text{B(OH)}_4^-$  جایگزین می‌شوند و چون این جایگزینی در داخل کریستال بوده و باعث منفی‌تر شدن سطح کانی می‌شود به آن نفوذ آنیونی یا تبادل لیگاندی گویند. به‌علت جذب لیگاندی آنیون‌های اسیدی ضعیف، بیشترین جذب‌شان را در pH حدوداً مساوی با  $\text{pK}_a$  همان آنیون نشان می‌دهند. زیرا در  $\text{pK}_a = \text{pH}$  هم مقدار آنیون (اسید ضعیف تفکیک‌شده) آماده برای تعویض لیگاندی، و هم اسید تفکیک‌نشده که برای خنثی کردن هیدروکسیل آزاد شده ضروری است، حداکثر می‌باشد.

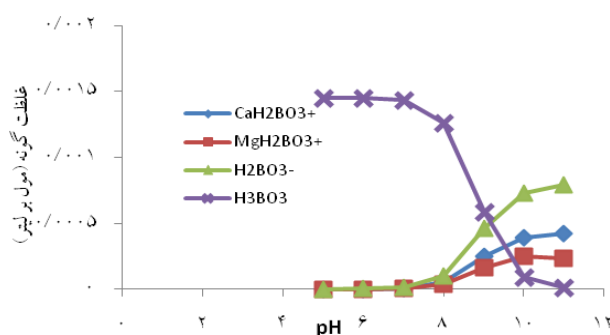
علاوه بر مکانیسم تبادل لیگاندی، ممکن است به‌دلیل جذب دولایه لیگاند HDTMA روی مکان‌های باردار منفی سطح کانی و در نتیجه ایجاد بار مثبت در سطح خارجی کانی (شکل ۴)، گونه  $\text{B(OH)}_4^-$  از طریق مکانیسم الکترواستاتیک جذب سطحی کانی اصلاح‌شده شود (۱۱ و ۲۱). نتایج این بخش از تحقیق با یافته‌های دمیرسیو و نسون-سگلی (۵) در مورد جذب بور به‌وسیله‌ی زئولیت اصلاح‌شده با HDTMA و دنیز اینام (۱۱)، در مورد جذب بور به‌وسیله‌ی بنتونیت اصلاح‌شده با HDTMA هم‌خوانی داشت.

#### اثر قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب بور توسط کانی

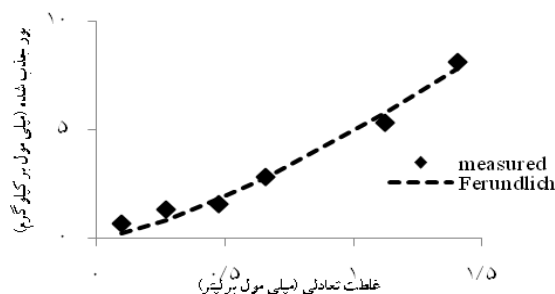
شکل ۴ اثر قدرت یونی و نوع کاتیون (کلسیم و منیزیم) را بر جذب بور به‌وسیله‌ی کانی زئولیت اصلاح‌شده نشان می‌دهد. اگر چه با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ تا ۰/۰۶ مولار جذب بور به‌طور غیرمعنی‌داری کاهش یافت، ولی روند جذب بور توسط کانی در حضور کاتیون کلسیم نسبت به منیزیم بیشتر بود. نتایج گونه‌بندی شبیه‌سازی شده به‌وسیله‌ی برنامه‌ی Visual MINTEQ نشان داد که میزان کمپلکس محلول کلسیم با بور ( $\text{CaH}_2\text{BO}_4^+$ ) بیشتر از میزان کمپلکس منیزیم با این عنصر ( $\text{MgH}_2\text{BO}_4^+$ ) بود (شکل ۵). در نتیجه جذب سطحی بور روی سطوح کانی در



شکل ۴. اثر قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب بور توسط کانی زئولیت اصلاح شده



شکل ۵. گونه‌بندی بور به وسیله‌ی برنامه‌ی Visual MINTEQ



شکل ۶. هم‌دمای جذب بور و برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های جذبی کانی زئولیت اصلاح شده (HDTMA)

انحراف  $n$  از واحد، نشان‌دهنده‌ی جذب غیرخطی بر روی سطوح غیرهمگن می‌باشد (۵). به عبارت دیگر، با افزایش پوشش سطحی بر روی کانی، انرژی جذب به صورت نمایی کاهش می‌یابد. ضریب  $n$  مدل فروندلیچ مربوط به شکل هم‌دما مطابق با تقسیم بندی گیلز می‌باشد. با توجه به این‌که ضریب  $n$  مدل بزرگ‌تر از یک می‌باشد، هم‌دمای جذب بور در زئولیت اصلاح شده در کلاس S از نظر نوع شکل قرار گرفت. در این نوع هم‌دما، با افزایش

غلظت ماده‌ی جذب سطحی شونده در ابتدا شیب افزایش می‌یابد ولی در نهایت با پر شدن مکان‌های جذب سطحی‌کننده‌ی خالی، کاهش یافته و به صفر می‌رسد. این نوع هم‌دما نشان می‌دهد که سطوح رس در غلظت‌های کم بور تمایل کمی به آن دارد و این تمایل در غلظت‌های بیشتر بور افزایش می‌یابد (۲۰). حداکثر ظرفیت جذب بور توسط کانی ( $Q_{max}$ )، تعیین شده به وسیله‌ی مدل لانگمویر برای زئولیت اصلاح شده ۱۲۰/۶۴ میلی‌مول بر کیلوگرم

جدول ۱. نتایج حاصل از برآزش مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب بور در ژئولیت اصلاح شده

مقدار	ضرایب مدل	مدل
		فروندلیچ
۴/۹۲	$K_f$	
۱/۳۶	$n$	
۰/۹۹	$R^2$	
۰/۴۳	SEE	
		لانگمویر
۱۲۰	$q_{max} (mmol Kg^{-1})$	
۰/۰۴	$K_L (L kg^{-1})$	
۰/۹۷	$R^2$	
۰/۷۸	SEE	

جدول ۲. مقایسه‌ی حداکثر جذب بور به وسیله‌ی کانی‌های مختلف

منبع	حداکثر جذب (میلی مول بر کیلوگرم)	pH	غلظت اولیه بور (میلی گرم بر لیتر)	کانی
(۱۵)	۰/۰۰۷	۹/۰۳	۱۰	بتونیت اصلاح شده با نانو لامونیوم
(۱۵)	۰/۰۲۷	۹/۱۴	۱۰	ایلیت اصلاح شده با نانو لامونیوم
(۱۵)	۰/۰۳۲	۹/۵۴	۱۰	سپولییت اصلاح شده با نانو لامونیوم
(تحقیق حاضر)	۵/۳۳	۹/۵	۱۵	ژئولیت اصلاح شده با HDTMA

### نتیجه گیری

تمایل جذب بور توسط ژئولیت اصلاح شده با افزایش pH، افزایش یافت. اگر چه با افزایش قدرت یونی جذب بور به طور غیر معنی داری کاهش یافت. ولی روند جذب بور توسط کانی در حضور کاتیون کلسیم نسبت به منیزیم به طور معنی داری بیشتر بود. هم‌دمای فروندلیچ برآزش خوبی بر داده‌های جذب داشت. پیشنهاد می‌شود برای اصلاح ژئولیت، معادل با دوتا سه برابر ظرفیت تبادل کاتیونی کانی، لیگاند HDTMA به سطح جذب کننده افزوده شود و در مطالعات جذب سطحی بور مورد استفاده قرار گیرد.

بود و ثابت تمایل جذب ( $K_L$ ) نیز برای این کانی ۰/۰۴ تعیین شد. جذب کننده مناسب، جذب کننده‌ای است که حداکثر ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) آن زیاد و شیب اولیه ( $K_L$ ) هم‌دما نیز، زیاد باشد. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب کانی‌های مختلف برای بور (حاصل از آزمایشات جذب وابسته به pH) در جدول ۲ نشان داده شده است. اگرچه به دلیل شرایط شیمیایی مختلف مورد استفاده در پژوهش‌ها، مقایسه حداکثر ظرفیت جذب آنها مشکل است، ولی همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد ژئولیت ایران (اصلاح شده با HDTMA)، ظرفیت نسبتاً خوبی برای جذب بور دارد.



## منابع مورد استفاده

1. حسینی‌فرد، س. ج.، ع. حیدری‌نژاد، ا. محمدی محمدآبادی و ن. صداقتی. ۱۳۸۷. بررسی وضعیت بور در آب، خاک و گیاه پسته‌کاری کشور. پژوهش و سازندگی، زراعت و باغبانی ۸۱: ۹-۱۹.
2. Ayyildiz, H. F. and H. Kara. 2005. Boron removal by ion exchange membranes. *Desalination*. 180: 99-108.
3. Cengeloglu, Y., A. Tor, G. Arslan, M. Ersoz and S. Gezgin. 2007. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. *J. Hazard. Mater* 142: 412-417.
4. Del Mar de la Fuente Garcia-Soto, M. and E. Munoz Camacho. 2006. Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Sep. Purif. Technol.* 48: 6-44.
5. Demircivi, P. and G. Nasun-Saygili. 2010. Removal of boron from wastewaters using HDTMA-modified zeolites. *Desalination and Water Treatment* 23:110-117.
6. Essington, M. E. 2004. *Soil and Water Chemistry: An Intergrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
7. Goldberg, S., P. J. Corwin and P. J. Shouse. 2005. Prediction of boron adsorption by field samples of diverse textures. *Soil Sci.* 69: 1379-1388.
8. Goldberg, S and D. L. Suarez. 2011. Influence of soil solution cation composition on boron adsorption by soils. *Soil Sci.* 75: 80-83.
9. Hamidpour, M., M. Afyuni, H. Kalbasi and H. Shariatmadari. 2010. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. *Int. Agrophys* 24: 253-259.
10. Hilal, N., G. J. Kim and C. Somerfield. 2011. Boron removal from saline water: Amprehensive review. *Desalination* 273:23-35.
11. Inam, D. 2005. Organocly preparation for anionic contaminant removal from water. MSc. Thesis. Natural and Applied Sciences. Middel East Technical University.
12. Inglezakis, V. J. 2005. The concept of capacity in zeolite ion exchange systems. *J. Colloid Interf. Sci.* 281: 68-79.
13. Karahan, S., M. Yurdakoc, Y. Seki and K. Yurdakoc. 2007. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *J. Colloid Interf. Sci.* 293: 36-42.
14. Langmuir, I. 1918. Adsorption of gas on plane surfaces of glass mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.
15. 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.
16. Malekian, R., J. Abedi-Koupai, S. Eslamian, F. Mousavi, K. Abbaspour and M. Afyuni. 2011. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural. *Appl. Clay Sci.* 51: 323-329.
17. Ozturk, N. and D. Kavak. 2005. Absorption of boron from aqueous solutions using flayash: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater* 127: 81-88.
18. Pastor Ferreira, O., S. Gomes de Moraes, N. Duran, L. Cornejo and O. LuizAlves. 2006. Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere* 62: 80-88.
19. Seyhan, S., Y. Seki, M. Yurdakoc and M. Merdivan. 2007. Application of iron-rich natural clays in C amlica, Turkey for boron sorption from water and its determination by fluorimetric-azomethine-H method. *J. Hazard. Mater* 146: 180-185.
20. Sparks, D. L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press San Diego, California.
21. Wibowo, W., T. Utari and R. T. Yunarti. 2011. Anion exchange capacity of chromate on modified zeolite clinoptilolite with HDTMA-Br and its regeneration. *Makara, Sains* 15: 53-57.
22. Wingenfelder, U., G. Furrer and R. Schulin. 2004. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolite. *Desalination* 15743: 69-85.