

حذف بور از محلول‌های آبی به وسیله ی کانی زئولیت اصلاح شده با هگزادسی تری متیل آمونیوم (HDTMA)

فرزانه پولادی^۱ و محسن حمیدپور^{۲*}

(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 گونه ی بدون بار $B(OH)_3$ و گونه ی باردار منفی $B(OH)_4^-$ می باشد، حذف آن از آب بسیار مشکل است. امروزه، به منظور اصلاح و افزایش ظرفیت جذب کانی‌ها از لیگاند های مختلف استفاده می شود. این تحقیق به منظور بررسی اثر زئولیت اصلاح شده با هگزادسی تری متیل آمونیوم (HDTMA) بر جذب بور از محلول‌های آبی در محدوده ی pH بین ۶ تا ۹/۵، و در دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر بور انجام شد. هم چنین اثر قدرت یونی و نوع کاتیون (Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Na^+) مولار نیتрат کلسیم یا نیترات منیزیم) بر جذب بور در غلظت پنج میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. تمامی آزمایش‌های هم دمای جذب در pH 9.5 ± 0.1 ، در الکترولیت زمینه ی نیترات کلسیم و در شش سطح غلظت بور (۱ تا ۱۵ میلی گرم بر لیتر) انجام گرفت. نتایج آزمایشات جذب وابسته به pH نشان داد که با افزایش pH، میزان جذب بور به وسیله ی کانی زئولیت اصلاح شده افزایش یافت و بیشترین جذب بور در pH ۹/۵، صورت گرفت. میزان جذب بور در حضور کاتیون کلسیم نسبت به منیزیم بیشتر بود. نتایج هم دماهای 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 وسیله ی مدل لانگمویر برای کانی زئولیت اصلاح شده ۱۲۰ میلی مول بر کیلوگرم تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: بور، هم دمای جذب سطحی، زئولیت اصلاح شده، حذف

۱. گروه علوم خاک، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. گروه علوم خاک، دانشگاه ولیعصر رفسنجان

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mohsen_hamidpour@yahoo.com

مقدمه

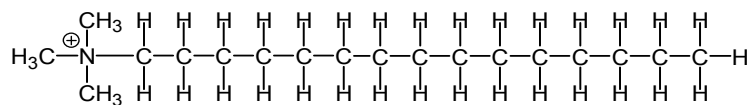
بور عنصری شبه فلزی است که در لیتوسفر و هیدروسفر به صورت وسیعی وجود دارد. اگرچه در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی شود، اما می تواند در کمپلکس با اکسیژن و دیگر عناصر وجود داشته باشد (۱۰). بور یکی از عناصر کم مصرف است که نه تنها برای رشد و توسعه گیاهان ضروری می باشد، بلکه برای حیوانات و انسان نیز عنصری مفید به شمار می رود. بور یکی از ترکیبات پر کاربرد برای صنایع متعدد محسوب می شود، به طوری که نمک های بور و اسید بوریک در کارخانه های شیشه و چینی، تولید سیم، فرش، چرم، روغن های بهداشتی و آرایشی، مواد شیمیایی فتوگرافیک، فیبرهای ضد آتش، چوب های ضد آب، تولید کودهای شیمیایی، مواد گندزد، ترکیبات پاک کننده و سوخت های 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 می شود (۱۰). اثرهای ظاهری سمیت بور، شامل نقاط زرد رنگ بر روی برگ و میوه گیاه، تسریع پوسیدگی و در نهایت مرگ گیاه می باشد (۱۷). حدود بحرانی غلظت بور در آب های آبیاری برای گیاهان حساس، ۰/۳ میلی گرم بر لیتر، برای گیاهان با حساسیت متوسط یک تا دو میلی گرم بر لیتر و برای گیاهان مقاوم دو تا چهار میلی گرم بر لیتر می باشد (۳). طبق پیشنهاد سازمان بهداشت جهانی، محدوده ی غلظت بور در آب های آشامیدنی برای بیشتر نقاط دنیا ۰/۱ تا ۰/۳ میلی گرم بر لیتر تشخیص داده شده است (۴).

حضور بور در آب های زیرزمینی وابسته به ویژگی های زمین شناسی هر منطقه است (۱۸). حسینی فرد و همکاران (۱) محدوده ی غلظت بور در آب های آبیاری مناطق پسته کاری رفسنجان را بین ۱/۱ تا ۳۲/۳ میلی گرم بر لیتر گزارش کردند. هم چنین این محققین متوسط غلظت بور در آب های آبیاری مناطق

پسته کاری سمنان، کرمان، قزوین و یزد را به ترتیب ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳/۱ میلی گرم بر لیتر گزارش کردند. اگرچه کمبود بور در خاک های درشت بافت شایع است، در مناطق خشک و نیمه خشک به دلیل سطح بالای بور در خاک و آب آبیاری، سمیت آن بیشتر حائز اهمیت است. فقدان زهکشی مناسب در خاک های شور می تواند باعث افزایش غلظت بور شود. آب شویی بور در خاک، به دلیل کندی حرکت آن، به مراتب مشکل تر از سدیم و کلر است (۱). اکثر روش های حذف بور از آب هزینه بر و بسیار وقت گیر هستند و تاکنون جاذب های گوناگونی برای حذف بور مورد مطالعه قرار گرفته است. اخیراً به انواع کانی های رسی به دلیل فروانی، هزینه پایین و ویژگی های مانند بار لایه ای زیاد، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و خواص کلوئیدی و ساختاری توجه بسیار زیادی شده است (۶). یکی از مواد ارزان قیمت و طبیعی برای حذف بور، زئولیت ها می باشند. خواص منحصر به فرد زئولیت و هم چنین در دسترس بودن آن در بسیاری از کشورها، باعث استفاده گسترده آن در فرآیندهای تبادل یونی برای حذف مواد سمی، یون های فلزی سنگین و آلاینده های رنگی از فاضلاب های صنعتی، شهری و کشاورزی شده است (۱۶). زئولیت ها متعلق به گروه کانی های تکتوسیلیکات ها هستند. در ساختمان زئولیت سه جزء اصلی اسکلت آلومینوسیلیکاتی، کاتیون های تبادلی و آب زئولیتی وجود دارد. جذب یونها توسط زئولیت به عواملی مانند ساختار، اندازه کانال های ساختاری، نوع یون، تراکم بار، بار یونی و غلظت محلول خارجی بستگی دارد (۱۲). با وجود این که تحقیقات متعددی در مورد جذب عناصر به ویژه فلزات سنگین به وسیله ی کانی های زئولیت ایران انجام شده است (۹)، اطلاعات چندانی درباره ی جذب بور به وسیله ی زئولیت ایران وجود ندارد.

به دلیل این که بور در محیط های آبی (آب و محلول خاک) به صورت گونه ی بدون بار $B(OH)_3$ یا گونه ی باردار منفی $B(OH)_4^-$ می باشد، حذف آن از آب بسیار مشکل است. هم چنین، به دلیل این که خالص بار الکتریکی اکثر کانی های رسی



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

با لیگاند HDTMA انجام شد. بیست گرم زئولیت اشباع شده از سدیم را با مقادیر معینی از محلول یک مولار HDTMA، معادل با ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت به تعادل 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 سلیسیوس خشک شد (۲۲). به منظور بررسی ساختار شیمیایی کانی طبیعی و اصلاح شده طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنج (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 (25 ± 2) درجه سلسیوس) و به‌روش پیمانه‌ای و در سه تکرار انجام شد. آزمایش‌های جذب وابسته به pH بور، در سه سطح (۶، ۸، و ۹/۵) و دو غلظت بور (۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد. بدین‌منظور، ۱/۰ گرم کانی به ظروف پلی‌اتیلن ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار نیتрат 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 هم‌دهای جذب بور، ۱/۰ 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 می باشد، گزارش شده است که توانایی کمی برای جذب گونه های شیمیایی با بار منفی (مانند بور) دارند (۲۰). امروزه، به منظور اصلاح و افزایش ظرفیت جذب کانی ها از لیگاند های مختلف استفاده می شود. یکی از این لیگاند های آلی، HDTMA یا هگزادسی تری متیل آمونیوم برماید با فرمول شیمیایی $(\text{BrN}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3)$ می باشد. ساختار خطی آن در شکل یک ارائه شده است. مطالعات نشان داده است که زئولیت اصلاح شده با HDTMA، توانایی خوبی برای حذف فلزات سنگین با بار منفی مانند آنتیموان از آب های آلوده دارد (۲۲). تحقیق حاضر با هدف اصلاح زئولیت طبیعی ایران با HDTMA و تعیین ویژگی های جذبی کانی اصلاح شده برای بور انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

نمونه‌ی کانی زئولیت مورد استفاده در این پژوهش از معدن فیروزکوه تهیه شد. نمونه‌های کانی به وسیله‌ی آسیاب سنگ شن پودر و از الک با مش ۲۷۰ (۰/۵ میلی‌متر) عبور داده و چندین بار توسط آب مقطر شسته و خشک شدند. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) کانی به روش استات سدیم اندازه‌گیری گردید (۶). قبل از انجام آزمایش کانی زئولیت به وسیله‌ی محلول یک مولار کلرورسدیم، اشباع شد. بدین منظور، ۱۰۰ گرم زئولیت را با ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار کلرورسدیم به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده و با دور ۲۶۰۰ سانتیفریوژ 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. به منظور افزایش ظرفیت جذب کانی، اصلاح زئولیت

تئوری هم‌دهماهای 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 هم‌دهماهای 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 ± 2 سانتی مول بر کیلوگرم و سطح ویژه‌ی آن 30 ± 1 مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. طیف مادون قرمز (FTIR) ژئولیت طبیعی و ژئولیت اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. باندهای ظاهر شده در فرکانس 2923 و 2852 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آلکان (CH_2) حاصل از HDTMA اضافه شده به سطح کانی می‌باشد، که نشان دهنده‌ی جذب سطحی این لیگاند توسط کانی می‌باشد (۱۱).

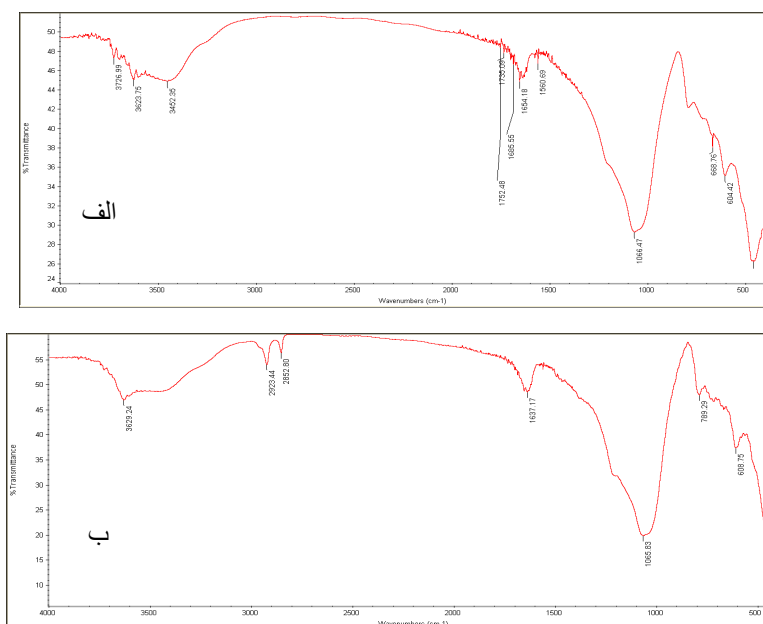
انتخاب گردید به طوری که pH نهایی همه‌ی نمونه‌ها 9.5 ± 0.1 بود. به دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول بور با برخی از کاتیون‌ها و در نتیجه اثر این کمپلکس‌ها بر جذب بور توسط کانی‌ها، اثر کلسیم و منیزیم (کاتیون‌های اصلی آب و خاک) بر جذب بور بررسی شد. بدین منظور، مقادیر معینی از محلول اسید بوریک از محلول ذخیره‌ای (غلظت 100 میلی گرم بر لیتر) به وسیله‌ی پیپتور برداشته شد و به ظروف پلی اتیلنی حاوی 0.1 گرم کانی و 10 میلی لیتر 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 میلی گرم بر لیتر حاصل شد. pH نهایی همه‌ی نمونه‌ها 9.5 ± 0.1 بود. در تمامی آزمایشات ظروف پلی اتیلنی حاوی محلول، به مدت 24 ساعت هم زده شد و پس از سانتریفیوژ، پنج میلی لیتر از عصاره‌ی تعادلی موجود در ظرف به وسیله‌ی پیپتور برداشته و در یخچال برای اندازه‌گیری نگه‌داری شد. غلظت بور، به روش آزمونین-اچ و به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر UV-1100 شرکت Mapada و در طول موج 420 نانومتر اندازه‌گیری شد (۱۹).

محاسبات

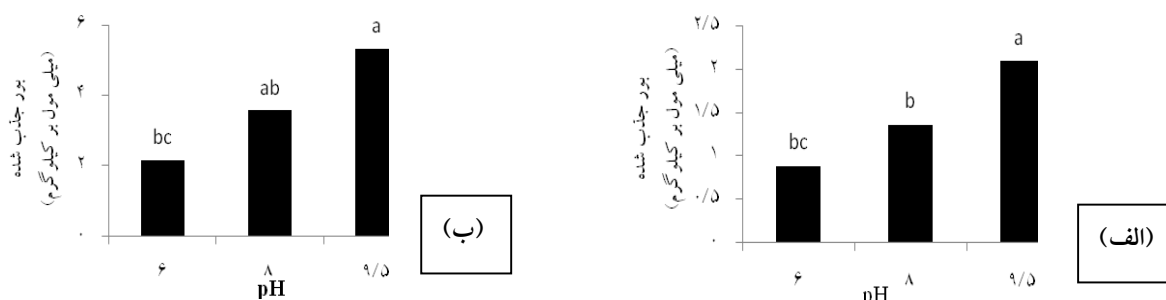
میزان بور جذب شده به وسیله‌ی کانی ژئولیت اصلاح شده در هر نمونه با توجه به غلظت‌های اولیه و تعادلی بور براساس رابطه‌ی زیر محاسبه گردید.

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

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 هم‌دهماهای فروندلیچ و لانگمویر با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی به کمک نرم افزار DataFit و مقایسه‌ی مدل‌ها در توصیف داده‌های جذب براساس ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SSE) انجام شد.



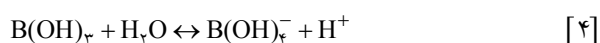
شکل ۲. الگوی طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) الف) زئولیت طبیعی و ب) زئولیت اصلاح‌شده



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 (۲، ۳ 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 $B(OH)_3$ می‌باشد که با افزایش pH گونه باردار منفی $B(OH)_4^-$ 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. به طور کلی، ماهیت الکترولیت می تواند بر جذب سطحی بور روی سطح کانی ها تأثیر بگذارد. گزارش شده است که اثر نوع کاتیون (پتاسیم، کلسیم، سدیم و منیزیم) بر جذب بور توسط خاک در محدوده ی pH ۴ تا ۸/۵ معنی دار نمی باشد.

بیشترین مقدار جذب بور توسط خاک در حضور کاتیون های دو ظرفیتی نسبت به یک ظرفیتی، در pH بالاتر از ۸/۵ گزارش شد (۸ و ۷). هم چنین در بررسی میزان جذب بور توسط خاک در منطقه رومانا از ایالت کالیفرنیا در قدرت های یونی یکسان (۰/۰۱ مولار CaCl_2 ، MgCl_2 و 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 کاتیون ها افزایش یافت که به علت هم رسوبی با کانی های سیلیکاته منیزیم دار در pH بالا گزارش شده است (۸).

هم دماهای جذب بور

هم دماهای جذب سطحی روابطی هستند که کمیت یک یون یا مولکول جذب شونده بر روی فاز جامد را به عنوان تابعی از غلظت آن یون در محلول تعادلی در دمای ثابت نشان می دهند (۱۵). شکل ۶، هم دمای جذب سطحی بور روی زئولیت اصلاح شده را نشان می دهد. ثابت ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل های فروندلیچ و لانگمویر بر داده های جذب بور در کانی اصلاح شده در جدول ۱ ارائه گردیده است. براساس معیارهای انتخاب هم دمای مناسب (R^2 و SEE) مدل فروندلیچ با $R^2 = 0/99$ جذب بور به وسیله ی زئولیت را به خوبی توصیف کرد.

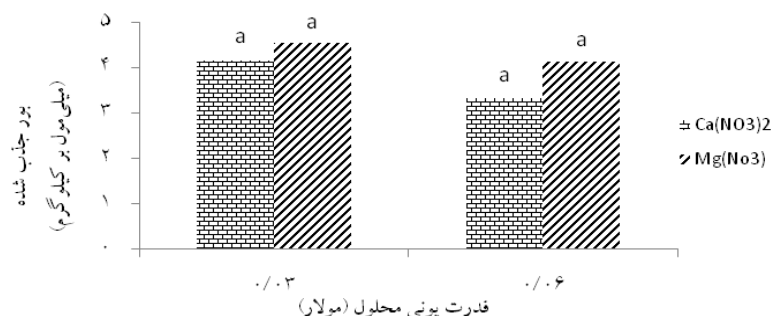
گزارش شده است که در جذب بور توسط کانی بنتونایت، ایلات و سپیولایت نیز هر دو مدل برازش خوبی بر داده های جذب داشتند (۱۳). ضریب n مدل فروندلیچ که به عنوان معیاری از شدت جذب است، برای زئولیت اصلاح شده ۱/۳۶ تعیین شد.

B(OH)_4^- می باشد که به وسیله ی مکانیسم تبادل لیگاندی (نفوذ آنیونی) جذب رس می شود. بر اساس این تئوری اکسیژن های موجود در سطح و لبه های رس های سیلیکاتی توسط آنیون B(OH)_4^- جایگزین می شوند و چون این جایگزینی در داخل کریستال بوده و باعث منفی تر شدن سطح کانی می شود به آن نفوذ آنیونی یا تبادل لیگاندی گویند. به علت جذب لیگاندی آنیون های اسیدی ضعیف، بیشترین جذب شان را در pH حدوداً مساوی با pK_a همان آنیون نشان می دهند. زیرا در $\text{pK}_a = \text{pH}$ هم مقدار آنیون (اسید ضعیف تفکیک شده) آماده برای تعویض لیگاندی، و هم اسید تفکیک نشده که برای خنثی کردن هیدروکسیل آزاد شده ضروری است، حداکثر می باشد.

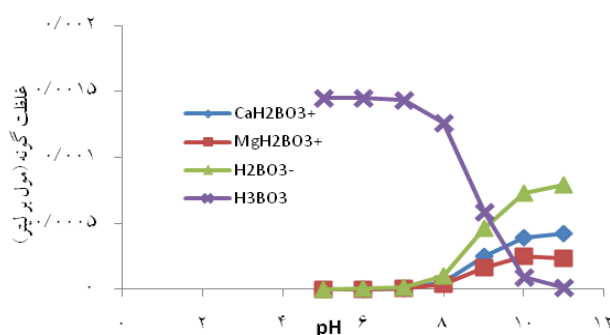
علاوه بر مکانیسم تبادل لیگاندی، ممکن است به دلیل جذب دولایه لیگاند HDTMA روی مکان های باردار منفی سطح کانی و در نتیجه ایجاد بار مثبت در سطح خارجی کانی (شکل ۴)، گونه B(OH)_4^- از طریق مکانیسم الکترواستاتیک جذب سطحی کانی اصلاح شده شود (۱۱ و ۲۱). نتایج این بخش از تحقیق با یافته های دمیسیو و نسون-سگلی (۵) در مورد جذب بور به وسیله ی زئولیت اصلاح شده با HDTMA و دنیز اینام (۱۱)، در مورد جذب بور به وسیله ی بنتونیت اصلاح شده با HDTMA هم خوانی داشت.

اثر قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب بور توسط کانی

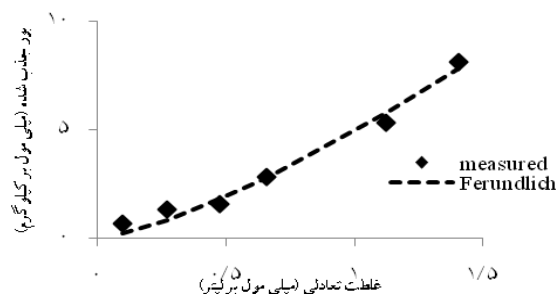
شکل ۴ اثر قدرت یونی و نوع کاتیون (کلسیم و منیزیم) را بر جذب بور به وسیله ی کانی زئولیت اصلاح شده نشان می دهد. اگر چه با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ تا ۰/۰۶ مولار جذب بور به طور غیرمعنی داری کاهش یافت، ولی روند جذب بور توسط کانی در حضور کاتیون کلسیم نسبت به منیزیم بیشتر بود. نتایج گونه بندی شبیه سازی شده به وسیله ی برنامه ی 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)

غلظت ماده‌ی جذب سطحی‌شونده 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

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

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

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

جدول ۲. مقایسه‌ی حداکثر جذب بور به وسیله‌ی کانی‌های مختلف

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

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

۱. 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 Integrative 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.