



Research Paper

Effect of pH and Adsorbent Particle Size on Kinetics of Zn Removal from Aqueous Solutions Using Sepiolite and Kaolinite

Zahra Albozhar¹, Neda Moradi^{2*} and Saeid Hojati³

¹M.Sc. Alumnus, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

²Assist. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

³Assoc. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Article information

Received: June 16, 2023

Revised: July 24, 2023

Accepted: July 29, 2023

Keywords:

Kaolinite

Kinetic Models

Particle Size

Sepiolite

Zinc

Abstract

Zinc (Zn) is one of the important heavy metals that play a role in soil pollution. Clay minerals are low-cost adsorbents that can adsorb heavy metals. Therefore, this study aimed to investigate the ability of Iranian kaolinite and sepiolite to remove Zn at different pH and particle sizes. The adsorption kinetics of zinc from aqueous solutions by sepiolite and kaolinite were investigated in particle sizes: <25 and 25-53 μm , contact time: 5- 2880 min, pH values: 5, 7, and 9 at 25 °C. The adsorption behavior of zinc by sepiolite and kaolinite minerals was evaluated with pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion kinetic models. Based on the results obtained from fitting the kinetic models with experimental data, the pseudo-second-order model ($R^2=0.99$) was selected as the best model. The results showed that Zn adsorption increased with increasing contact time by both minerals. Adsorption efficiency increased with increasing pH. The highest removal percentage was observed at pH=9. Moreover, reducing the particle size to <25 μm increased the adsorption capacity of zinc. Generally, the zinc adsorption capacity in both sizes investigated for sepiolite was higher than kaolinite.

*Corresponding author:

n.moradi@scu.ac.ir



How to cite this paper: Abolzahar, Z., Moradi, N. & Hojati, S. (2024). Effect of pH and adsorbent particle size on the kinetics of Zn removal from aqueous solutions using sepiolite and kaolinite. *Environ. Water Eng.*, 10(2), 151-166. <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.402603.1871> (In Persian)



© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Water pollution has become a global phenomenon, causing harmful effects on the economy, environment, and human health. The industrial revolution and industrial activities have intensified environmental pollution. Heavy metal pollution in water is one of the most significant environmental concerns that affect plants, animals, and humans. Several methods have been proposed for removing heavy metal ions from aqueous solutions, including chemical precipitation, ion exchange, solvent extraction, electrochemical treatment, and membrane technologies. Among these methods, surface adsorption is considered one of the most promising removal techniques due to its high potential, flexibility, simple design, ease of operation, and absence of harmful substances. By adsorbing organic and inorganic pollutants and transforming pollutants into less toxic forms, and reducing their mobility, clay minerals play a key and important role in preventing their adsorption by plants, ultimately reducing the risk of them entering the food chain. Despite the relatively extensive studies on the capability of clay minerals to remove heavy metals, especially Zinc (Zn), from soil and aqueous solutions in concentrations above the standard limits, few studies have focused on the capability of Iranian-origin clay minerals, such as kaolinite and sepiolite, in removing pollutants, especially lead. Therefore, this study aims to investigate the effect of solution pH and particle size of kaolinite and sepiolite minerals on the kinetic parameters and removal efficiency of Zn from aqueous solutions.

Material and Methods

Kaolinite and sepiolite minerals used in this study were obtained from mines in Fariman City, Khorasan Razavi Province, and Lalejin City, Hamadan Province, respectively, in Iran. After transferring to the laboratory, the minerals were first ground using 270 and 500 mesh sieves to obtain particle sizes of 53-25 μm and finer than 25 μm .

For the kinetic adsorption experiment, a mixture of 0.1 g of kaolinite or sepiolite mineral samples and 20 ml of solution containing 100 mg/l of Zn was prepared. Then kinetics adsorption of Zn by these minerals at pH 5, 7, and 9 were investigated. The prepared mixtures were agitated at 175 rpm for 10, 20, 40, 60, 120, 180,

360, 720, 1440, and 2880 min at the laboratory temperature (25 °C). The remaining concentration of Zn in the samples was measured and the amount of Zn adsorbed by kaolinite and sepiolite minerals (Q_e) was determined. A solution with 100 mg/l of Zn was prepared using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Different equations have been proposed to investigate the kinetic behavior of element adsorption. Pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion equations were used in this study. The coefficient of determination (R^2) and standard error of estimation (SE) were employed as indices to determine the models that best fit the experimental data. Excel-Solver software was used for data fitting, while Excel and SigmaPlot software were used for graph plotting.

Results

The measurement of the specific surface area using the BET method showed that the specific surface area of sepiolite mineral was significantly higher than kaolinite. Also, sepiolite had higher cation exchange capacity and total pore volume than kaolinite. The adsorption of Zn from aqueous solutions by sepiolite and kaolinite minerals was pH dependent. Increasing the pH of the solution resulted in higher adsorption and removal efficiency of Zn by both minerals. The lowest Zn removal efficiency by sepiolite and kaolinite was observed at pH 5, while the highest was at pH 9. The effect of solution pH on the kinetic parameters of Zn adsorption by sepiolite and kaolinite is presented in Table 1. The results of data fitting to pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-particle diffusion models showed that the pseudo-second-order model provided the best fit with high R^2 and low SE values. Comparing the adsorption capacity (q_e) of Zn using the pseudo-first-order and pseudo-second-order models showed that the adsorption capacity of Zn increased with increasing pH for both sepiolite and kaolinite, and the adsorption capacity of Zn was higher in sepiolite compared to kaolinite, indicating the high adsorption capacity of sepiolite for Zn removal. Moreover, the analysis of the initial reaction rate (H) presented in Table 1 demonstrated that higher pH values led to higher initial reaction rates, which decreased with decreasing pH. The maximum initial reaction rate was observed at pH=5 for sepiolite and kaolinite, with values of 0.796 and 0.465 mg/g.min, respectively. At pH 9, the maximum initial

reaction rate was 0.925 and 0.814 mg/g.min for sepiolite and kaolinite, respectively. Based on these findings, pH 9, which exhibited the highest Zn adsorption capacity for sepiolite and kaolinite, was chosen as the optimal pH for further kinetic studies and to investigate the effect of particle size of these two adsorbents.

The Zn adsorption capacity and efficiency increased as the particle size decreased, with the highest removal efficiency observed for particles

smaller than 25 μm . For sepiolite particles with sizes ranging from 53 to 25 μm , 80% of the Zn was removed from the solution, which increased to 91% for particle sizes smaller than 25 μm . Similarly, decreasing the particle size of kaolinite from 53 to 25 μm to less than 25 μm resulted in an increase in Zn adsorption capacity from 5 to 6 mg/g and an increase in removal efficiency from 54 to 59%.

Table 1 Kinetic parameters of Zn adsorption from aqueous solutions in different pH

Kinetic models	Kinetic Parameters	Sepiolite			Kaolinite		
		pH=5	pH=7	pH=9	pH=5	pH=7	pH=9
Pseudo-first order	K_1 (g/mg.min)	0.099	0.099	0.095	0.10	0.12	0.12
	q_e (mg/g)	6.11	6.70	7.64	4.13	4.13	5.13
	R^2	0.92	0.93	0.93	0.91	0.91	0.91
	SE	0.54	0.58	0.64	0.35	0.35	0.43
Pseudo second order	K_2 (g/mg.min)	0.02	0.02	0.01	0.04	0.04	0.03
	Q_e (mg/g)	6.40	7.02	8.01	4.32	4.32	5.36
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.97	0.97	0.97
	SE	0.22	0.22	0.28	0.25	0.18	0.22
Elovich	H	0.77	0.85	0.93	0.46	0.66	0.81
	α (mg/g.min)	647	665	397	1440	10350	8350
	β (g/mg)	0.51	0.56	0.65	0.29	0.29	0.37
	R^2	0.97	0.91	0.9	0.92	0.92	0.92
Intraparticle diffusion	SE	0.43	0.48	0.66	0.24	0.24	0.30
	K_i (g/mg. min)	0.06	0.07	0.08	0.03	0.05	0.04
	C(mg/g)	4.23	4.66	5.26	2.49	3.03	3.76
	R^2	0.57	0.56	0.54	0.95	0.55	0.55
	SE	1.36	1.47	1.69	3.18	0.82	1.02

Conclusions

Increasing the solution pH to 9 and reducing the particle size of the adsorbent from 25 to 53 μm to 25 μm enhanced the efficiency of Zn removed from the solution for both minerals. Furthermore, decreasing the particle size led to an increased rate of Zn removal from aqueous solutions. The highest Zn removal performance was observed for treatments using sepiolite particles smaller than 25 μm , with a maximum Zn adsorption capacity of 11.9 mg/g. Overall, it can be concluded that sepiolite mineral has a higher adsorption capacity for Zn from aqueous solutions compared with kaolinite due to its unique properties, such as a very high specific surface area and higher cation exchange capacity.

Acknowledgement

The authors of the article express their gratitude to the Vice-Chancellor of Research, Technology and communication with society of Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran for the financial support of this research (grant number: SCU.AS1401.38670).

Data Availability

The data used in this research are presented in the paper.

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

اثر pH و اندازه ذرات جاذب بر سینتیک حذف روی از محلول‌های آبی با استفاده از کانی‌های سپیولیت و کائولینیت

زهرا البوزهر^۱، ندا مرادی^{۲*} و سعید حجتی^۳

^۱دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
^۲استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
^۳دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۲/۰۳/۲۶]
 تاریخ بازنگری: [۱۴۰۲/۰۵/۰۲]
 تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۰۵/۰۷]

واژه‌های کلیدی:

اندازه ذرات
 سپیولیت
 کائولینیت
 روی
 مدل‌های سینتیکی

*نویسنده مسئول:

n.moradi@scu.ac.ir



عنصر روی یکی از عناصر سنگین مهمی است که در آلودگی خاک نقش دارد. کانی‌های رسی از جاذب‌های کم‌هزینه هستند که توانایی جذب فلزات سنگین را دارند. بنابراین هدف این مطالعه بررسی توانایی کانی‌های کائولینیت و سپیولیت با خاستگاه ایرانی در pH و اندازه مختلف بر حذف روی بود. سینتیک جذب روی از محلول‌های آبی توسط سپیولیت و کائولینیت در اندازه ذرات: >25 و $53-25$ μm ، زمان تماس: $5-2880$ min و pH: ۵، ۷ و ۹، در دمای 25°C بررسی شد. سپس رفتار جذبی روی به‌وسیله کانی‌های سپیولیت و کائولینیت با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، ایلوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از برازش مدل‌های سینتیکی با داده‌های تجربی، مدل شبه مرتبه دوم ($R^2=0/99$) به‌عنوان بهترین مدل انتخاب شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب روی توسط هر دو کانی افزایش یافت. راندمان جذب روی با افزایش pH افزایش یافت و بیشترین درصد حذف در $\text{pH}=9$ مشاهده شد. همچنین، کاهش اندازه ذرات به کوچکتر از $25 \mu\text{m}$ سبب افزایش ظرفیت جذب روی گردید. بطور کلی میزان ظرفیت جذب روی در هر دو اندازه مورد بررسی برای کانی سپیولیت بیش‌تر از کائولینیت بود.

نحوه استناد به این مقاله:

ابوالزهر، زهرا، مرادی، ندا، و حجتی، سعید. (۱۴۰۳). اثر pH و اندازه ذرات جاذب بر سینتیک حذف روی از محلول‌های آبی با استفاده از کانی‌های سپیولیت و کائولینیت. محیط‌زیست و مهندسی آب، 10(2): 151-166

<https://doi.org/10.22034/ewe.2023.402603.1871>



۱- مقدمه

در بافت‌های عضلانی و حدوداً ۲۰٪ مربوط به استخوان-هاست. تجمع مقدار بالای روی سبب ایجاد اثرات منفی بر سلامت موجودات می‌شود که عمدتاً به صورت علائم عصبی ظاهر می‌شود و حتی می‌تواند منجر به آتروفی بافت مغز شود. بنابراین کاهش غلظت روی در پساب‌های صنعتی به دلیل نقش آن بر محیط‌زیست از اهمیت بالایی برخوردار است (Xu et al. 2022).

روش‌های متعددی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به رسوب شیمیایی، تبادل یونی، استخراج با حلال، تصفیه الکتروشیمیایی و فن آوری‌های غشایی اشاره نمود. از میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل پتانسیل بالا، قابلیت انعطاف‌پذیری، طراحی ساده، سهولت کار و عدم وجود مواد مضر، یکی از امیدوار کننده‌ترین روش‌های حذف در نظر گرفته می‌شود (Shrestha et al. 2021; Ali et al. 2022). علاوه بر هزینه تهیه و خواص جذبی، در دسترس بودن جاذب نیز معیاری برای انتخاب یک جاذب برای حذف آلاینده‌ها می‌باشند. مواد جاذب کم‌هزینه مورد استفاده توسط پژوهشگران شامل خاک اره، دوغاب، زغال سنگ نارس، کیتوزان، پوسته برنج، سبوس گندم و غیره هستند. از جاذب‌های کم‌هزینه که توانایی جذب فلزات سنگین را نشان می‌دهند، کانی‌های رسی هستند (Farsi et al. 2020).

کانی‌های رسی به وسیله جذب آلاینده‌های آلی و غیرآلی و تبدیل آن‌ها به فرم‌های با سمیت کم‌تر و کاهش تحرک آن‌ها، نقش کلیدی و مهمی را در جلوگیری از جذب آن‌ها به وسیله گیاه و در نهایت کاهش خطر ورود آن‌ها به زنجیره غذایی ایفا می‌کند. کاربرد کانی‌های رسی به عنوان یک جاذب برای حذف آلاینده‌های سمی از آب‌های آلوده به طور گسترده در کشورهای در حال توسعه مورد مطالعه قرار گرفته است. کائولینیت، مونت موریلونیت، ایلیت، پالیگورسکیت، سپیولیت، زئولیت و بنتونیت به دلیل سطح ویژه، در دسترس بودن، پایداری و ویژگی‌های ساختاری در زمره رایج‌ترین کانی‌های رسی هستند که در مطالعات جذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Sarma et al. 2016). این کانی‌ها به دلیل ظرفیت تبادل یونی زیاد و توانایی تشکیل کمپلکس قوی‌تر با یون‌های فلزی، از انتشار آن‌ها در بوم‌سازگان جلوگیری می‌کنند (Uddin 2017).

آلودگی محیطی یک موضوع دائمی است که چالش‌های بسیاری را برای سلامت و توسعه جهان به همراه دارد (Uddin 2017). در طول صد سال گذشته صنعتی شدن با سرعت بسیاری رشد کرده است که این امر موجب افزایش تقاضا برای بهره‌برداری از منابع طبیعی زمین با سرعتی نابرابر شده است. در نتیجه مشکل آلودگی محیط‌زیستی جهان را تشدید کرده است (Gahlan et al. 2023). فعالیت‌های مختلف بشر مانند معدن‌کاری، ذوب فلزات، آبکاری الکتریکی و چرم، سبب آلودگی شدید آب به وسیله فلزات سنگین شده است که باعث نگرانی‌های گسترده‌ای در سراسر جهان شده است (Feng et al. 2022). به طور کلی انقلاب صنعتی و فعالیت‌های صنعتی موجب تشدید آلودگی محیط‌زیست شده است. آلودگی آب به فلزات سنگین یکی از جدی‌ترین نگرانی‌های محیط‌زیستی است که گیاهان، حیوانات و انسان‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Wang et al. 2020). فلزات سنگین به دلیل پایداری، سمیت و تمایل به تجمع در محیط زنده حتی در غلظت‌های کم نیز خطرناک هستند؛ زیرا قابلیت زیست تخریب‌پذیری ندارند (Dey et al. 2021). این فلزات در برابر تیمارهای حذف معمولی مقاومت می‌کنند و بنابراین می‌توانند کیفیت منابع آب شرب را به شدت کاهش دهند. قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین می‌تواند سبب بیماری‌های مختلف در انسان مانند مشکلات تنفسی، آسیب به کلیه، اختلالات عصبی و سرطان شوند (Forghani et al. 2020).

همچنین استفاده از کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها، پساب‌های حاوی عناصر دارای پتانسیل آلاینده‌گی (PTEs) به میزان قابل توجهی به طور مستقیم یا غیرمستقیم در محیط‌زیست به خصوص در کشورهای در حال توسعه تخلیه می‌شود. روی یکی از معمول‌ترین عناصر سنگین در محیط‌زیست است و از عناصر مهمی است که در آلودگی آب نقش دارد. مقدار متوسط روی در پوسته زمین حدوداً ۸۰ mg/kg است. طبق اعلام سازمان جهانی بهداشت (WHO)^۱ حدمجاز روی در آب آشامیدنی ۳ mg/l است (Gahlan et al. 2023). عنصر روی در صنایعی از قبیل اتومبیل‌سازی، تهیه لوازم الکترونیکی، باتری‌سازی و کشتی‌سازی به کار برده می‌شود. نیاز بدن انسان به عنصر روی حدوداً ۲ g است که ۶۵٪ آن

¹World Health Organization

سینتیکی و راندمان حذف روی به وسیله جاذب‌های کائولینیت و سپیولیت انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی کانی

کائولینیت و سپیولیت مورد استفاده در این پژوهش به‌ترینیب از معدنی در شهرستان فریمان استان خراسان رضوی و لاله-جین استان همدان تهیه شد. پس از انتقال به آزمایشگاه ابتدا با استفاده از آسیاب و الک‌های Mesh ۲۷۰ و ۵۰۰ در اندازه‌های $25-53 \mu\text{m}$ و ریزتر از $25 \mu\text{m}$ خرد شده و سپس توزیع اندازه ذرات (PSA)^۱ نمونه‌های مورد بررسی با کمک دستگاه تفرق پرتو لیزر مطالعه شد. لازم به توضیح است که نمونه‌های مورد بررسی تا انجام آزمایش‌های سینتیک جذب و به‌منظور عدم جذب رطوبت به‌وسیله آن‌ها، درون دسیکاتور گذاشته شد. برخی خواص فیزیکی و شیمیایی کانی‌های سپیولیت و کائولینیت مانند سطح ویژه و حجم منافذ کل به روش BET (Sun et al. 2006) و همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) آن‌ها به روش استات آمونیوم در pH ۷ (Chapman 1965) تعیین شد. از دستگاه پراش نگار پرتو ایکس (XRD) مدل فیلیپس (PW1840) با تابش Cu K α در طول موج $5418/1 \text{ \AA}$ به‌عنوان منبع تولید کننده اشعه ایکس و تعیین ویژگی‌های کریستالی کانی‌های سپیولیت و کائولینیت استفاده شد. نمونه‌های کانی پیش از استفاده ابتدا از کلسیم اشباع شده و برای این منظور کانی‌های مورد مطالعه با محلول $0/05 \text{ M CaCl}_2$ تیمار می‌شوند. سپس نمونه‌ها با آب مقطر و اتانول شسته می‌شود. این مرحله را آنقدر ادامه می‌دهیم تا EC عصاره صاف رویی به $<30 \mu\text{S/m}$ برسد (Alvani et al. 2019).

۲-۲- آزمایش‌های سینتیک جذب

به‌منظور انجام آزمایش‌های سینتیک جذب، ابتدا مخلوطی از نمونه‌ها دارای $0/1 \text{ g}$ کانی کائولینیت یا سپیولیت و 20 ml محلول (5 g/l) حاوی 100 mg/l روی تهیه شده و سینتیک جذب روی در سه pH ۵، ۷ و ۹ و دو اندازه (کوچکتر از $25 \mu\text{m}$ و $25-53 \mu\text{m}$) کانی‌های سپیولیت و کائولینیت مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که ابتدا مخلوط‌های آماده شده در دمای آزمایشگاه (25°C) به مدت ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۳۶۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و 2880 min با شدت 175 rpm مخلوط شد. مخلوط موردنظر با کمک دستگاه سانتریفیوژ

کائولینیت یک سیلیکات لایه‌ای ۱:۱ با یک ورقه چهاروجهی سیلیس (SiO_2) است که به‌وسیله یک اتم اکسیژن به یک ورقه هشت‌وجهی آلومینا (Al_2O_3) پیوند یافته و فرمول ساختمانی این کانی به صورت $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ است. کائولینیت دارای پایداری شیمیایی بالا، انبساط‌پذیری کم و ظرفیت تبادل کاتیونی است (Uddin 2016). ویژگی‌های یادشده، این کانی را به‌عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف آلاینده‌های فلزات سنگین مناسب می‌سازد (Chen et al. 2023). کانی سپیولیت نیز یک کانی سیلیکاتی تری اکتاهدرال و آب‌دار از خانواده کانی‌های فیبری است که در رسوبات مناطق خشک دنیا به مقدار قابل توجهی یافت می‌شود. کاربردهای صنعتی فراوانی برای این کانی ذکر شده است و این توانایی مرهون ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد آن است که از آن جمله می‌توان به تخلخل و سطح ویژه زیاد، قدرت جذب‌کنندگی بالا و ویژگی‌های ژئولوژیکی این کانی اشاره نمود. فرمول ساختمانی این کانی به صورت $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$ است. جایگزینی هم-شکل سیلیسیم در لایه‌های چهاروجهی به‌وسیله یون‌های آلومینیوم، با ایجاد بار منفی و تعدد گروه‌های عامل سیلانول (Si-OH) در سطح این کانی مکان‌های مناسبی را برای جذب کاتیون‌ها به‌وجود می‌آورد (Ruiz-Hitzky et al. 2011).

مطالعات انجام شده توسط Lawal et al. (2020) و Olaofe et al. (2015) به توانایی کانی‌های رسی در حذف عناصر با پتانسیل آلاینده‌گی زیاد شامل سرب و کادمیوم اشاره نموده و اظهار داشتند که از کانی‌های رسی می‌توان به‌عنوان ماده اصلاحی استفاده نمود. با توجه به توضیحاتی که ارائه شد و علی‌رغم مطالعات نسبتاً زیادی که در رابطه با بررسی توانایی کانی‌های رسی در حذف غلظت‌های فراتر از حد استاندارد فلزات سنگین و به‌ویژه روی از خاک و محلول‌های آبی صورت گرفته است، لیکن تعداد مطالعاتی که توانایی کانی‌های رسی با خاستگاه ایرانی مانند کائولینیت و سپیولیت را در حذف عناصر آلاینده و به‌ویژه روی مورد بررسی قرار داده باشد، اندک است. از این‌رو، پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر pH محلول و اندازه ذرات کانی‌ها بر متغیرهای

¹Particle Size Analysis

که، Q_e و Q_t به ترتیب ظرفیت جذب میکروذرات کائولینیت و سپیولیت برای عنصر روی در شرایط تعادل و زمان‌های قبل از حصول به شرایط تعادل بر حسب mg/g است. K_1 ، K_2 و t نیز به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت واکنش در معادلات مرتبه اول (بر حسب $g/mg.min$) و مرتبه دوم (بر حسب $g/mg.min$) و زمان تماس (min) می‌باشند.

۳-۳-۲- مدل ایلوویچ

این مدل برای اولین بار با هدف توصیف سینتیک جذب غیرهمگن گازها بر روی سطوح جامد، پیشنهاد شد. در شیمی خاک، معادله ایلوویچ برای توصیف سینتیک جذب و جذب ترکیبات مختلف معدنی بر روی اجزای خاک استفاده می‌شود. این معادله به صورت رابطه (۵) بیان می‌شود (Hamzenejad et al. 2020).

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (5)$$

که، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t و α و β ثابت‌های معادله می‌باشند. از ثابت‌های α و β برای تخمین سرعت واکنش استفاده می‌کنند، با افزایش در مقدار α و کاهش در مقدار β ، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

۳-۳-۴- مدل پخشیدگی درون ذره‌ای

این مدل سینتیکی به صورت رابطه (۶) بیان می‌شود (Alvani et al. 2019).

$$Q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (6)$$

که، Q_t ظرفیت جذب روی به وسیله کانی‌های سپیولیت و کائولینیت در شرایط قبل از پدید آمدن تعادل (mg/g) ، K_i ثابت سرعت واکنش در مدل پخشیدگی درون ذره‌ای $(mg/g.min^{0.5})$ و C ضخامت لایه مرزی (mg/g) است.

۳-۴-۲- انتخاب بهترین مدل برای برازش داده‌های آزمایشی

برای تعیین مدل‌های با برازش بهتر بر داده‌های آزمایشی از دو شاخص ضریب تبیین (R^2) رابطه (۷) (Hossain et al. 2012) و خطای استاندارد برآورد (SE) رابطه (۸) (Hamzenejad et al. 2020) استفاده شد. بر این اساس، هرچه مقدار ضریب تبیین به یک نزدیک‌تر باشد، نشان دهنده برازش بهتر داده‌های آزمایشی با مدل مورد استفاده است.

$$R^2 = \frac{\sum(q_{mod} - q_{exp})^2}{\sum(q_{mod} - q_{exp})^2 + \sum(q_{mod} - q_{exp})^2} \quad (7)$$

$$SE = \left(\frac{q_{exp} - q_{mod}}{n-2} \right)^{0.5} \quad (8)$$

برای 25 min با شدت 2500 rpm تا نشین شده و از کاغذ صافی عبور داده شد. عصاره به دست آمده سپس به ظروف پلاستیکی دیگری منتقل شد و غلظت باقیمانده روی در نمونه‌های مورد مطالعه قرائت شد. میزان جذب روی از محلول‌های مورد نظر به وسیله کانی‌های کائولینیت و سپیولیت (Q_e) با استفاده از رابطه (۱) تعیین شد (Rouhaninezhad et al. 2020).

$$Q_e = \frac{[(C_0 - C_e)] \cdot V}{M} \quad (1)$$

که، C_e غلظت تعادلی روی بر حسب mg/l و C_0 غلظت اولیه روی در محلول است. M و V نیز به ترتیب حجم عصاره بر حسب l و مقدار جاذب (کانی) مورد استفاده است. راندمان حذف روی از محلول‌های آبی توسط سپیولیت و کائولینیت از رابطه (۲) بدست آمد.

$$RE\% = \frac{[(C_0 - C_e)]}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

برای تهیه محلول با غلظت 100 mg/l روی از نمک نیترات روی استفاده شد. همچنین، در تمامی آزمایشات، pH نمونه‌ها با کمک اسید کلریدریک و سود 1 N ابتدا بر روی اعداد مورد نظر تنظیم و سپس آزمایش‌های جذب انجام شد.

۳-۲- مدل‌های سینتیک جذب

معادله‌های مختلفی برای بررسی رفتار سینتیکی جذب عناصر پیشنهاد شده است که در مطالعه حاضر از معادله‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای استفاده شد.

۳-۳-۱- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

این مدل برای تعیین سرعت جذب یک ماده محلول از محیط آبی پیشنهاد شده است. شکل عمومی معادله سینتیک درجه اول به صورت رابطه (۳) است (Hojati and Landi 2015).

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 \times t}{2.303} \quad (3)$$

۳-۳-۲- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

شکل خطی معادله سینتیک درجه دوم در رابطه (۴) نشان داده شده است (Hojati and Landi 2015).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

نیز بیش تر می شود (Sun et al. 2006). مقادیر به دست آمده از اندازه گیری سطح ویژه به روش BET نشان داد که سطح ویژه کانی سپیولیت به مراتب بیش تر از کائولینیت بود. هم-چنین ظرفیت تبادل کاتیونی و حجم منافذ کل در هر دو اندازه مورد مطالعه در سپیولیت نسبت به کائولینیت بیش تر بوده است. نتایج ارائه شده در جدول (۱) نشان داد که با کاهش اندازه ذرات سپیولیت و کائولینیت مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه و حجم کل منافذ افزایش یافت که نشان دهنده افزایش جذب این کانی ها است. برخی ویژگی-های فیزیکی و شیمیایی کانی های سپیولیت و کائولینیت در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱- برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی کانی های سپیولیت و کائولینیت مورد مطالعه
Table 1 Some physical and chemical characteristics of studied sepiolite and kaolinite

Properties	Unit	Sepiolite		Kaolinite	
		53-25 μm	<25 μm	53-25 μm	<25 μm
CEC	cmol/kg	11.8	12.5	8	8.7
SSA	m ² /g	179.9	257.6	22	35.1
Total pore volume	cm ³ /g	0.378	0.569	0.51	0.6

CEC: Cation exchange capacity; SSA: Specific surface area
کوارتز اشاره کرد. همچنین در کانی کائولینیت حضور کلسیت به عنوان ناخالصی در نمونه های این کانی مشاهده شد (شکل ۱ ب). مطالعه (Hojati and Khademi (2014) در مطالعه پراش نگاشت پرتو ایکس بر روی کانی سپیولیت با خاستگاه ایرانی، حضور ناخالصی هایی مانند کانی کوارتز و کانی دولومیت تایید کردند. علاوه بر این، در پراش نگاشت-های پرتو ایکس در کانی کائولینیت حضور کلسیت و در کانی سپیولیت حضور دولومیت را به عنوان ناخالصی های همراه با این کانی های نشان می دهند.

که، Q_{mod} و Q_{exp} به ترتیب مقدار عنصر جذب شده (mg/g) بر اساس داده های حاصل از آزمایش و داده های تخمینی حاصل از مدل، و Q_{exp} نشان دهنده میانگین عنصر جذب شده در آزمایش می باشد. n نیز تعداد سری غلظتی می باشد. لازم به توضیح است که برای برازش داده ها از نرم افزار Excel-Solver و برای ترسیم نمودارها از نرم افزارهای Excel و SigmaPlot استفاده شد.

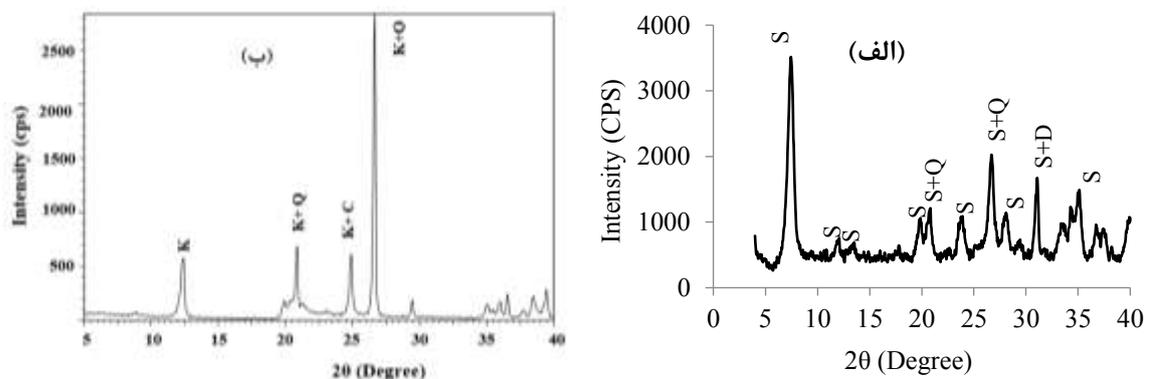
۳- یافته ها و بحث

۳-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب ها

۳-۱-۱- ظرفیت تبادل کاتیونی، BET و حجم منافذ کل سطح ویژه یک جاذب، از ویژگی های مهم آن به شمار می-رود. به طوری که با افزایش مقدار آن، راندمان سرعت جذب

۳-۱-۲- پراش نگاشت پرتو ایکس

در شکل های (۱) پراش نگاشت پرتو ایکس نمونه کانی های سپیولیت و کائولینیت نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، کانی سپیولیت خلوص نسبتاً بالایی نسبت به کانی کائولینیت دارد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که کانی سپیولیت خلوص نسبتاً بالایی نسبت به کانی کائولینیت دارد. البته ناخالصی هایی نیز در کانی سپیولیت مشاهده شد که می توان به ناخالصی کوارتز و دولومیت (شکل ۱-الف) و در کانی کائولینیت به ناخالصی حاصل از حضور



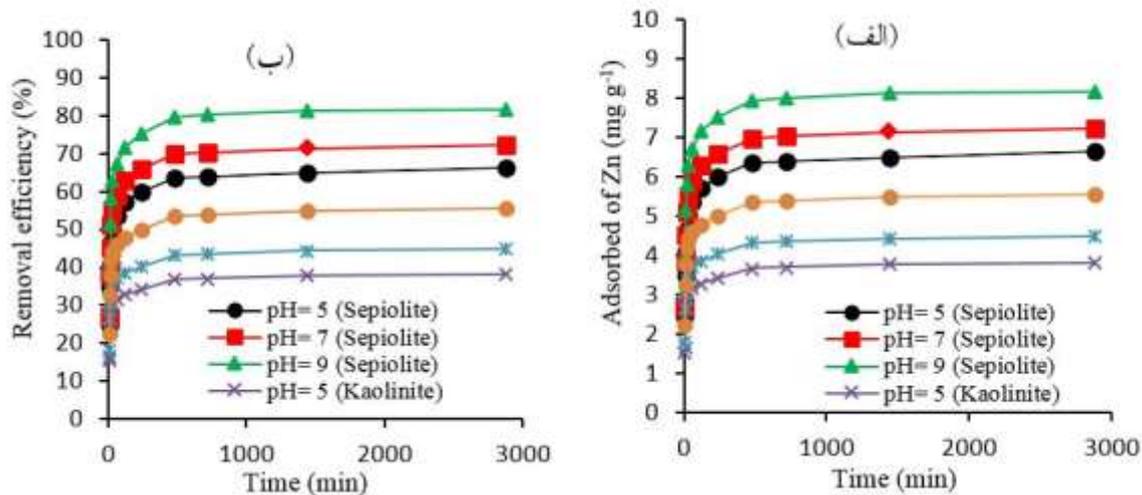
شکل ۱- پراش نگاشت پرتو ایکس کانی های: الف- سپیولیت و ب- کائولینیت (S= سپیولیت، Q= کوارتز، D= دولومیت، K= کائولینیت و C= کلسیت)

Fig. 1 The XRD pattern of: a) sepiolite, and b) kaolinite (S: Sepiolite; Q: Quartz; D: Dolomit; K: Kaolinite; C: Calcite)

۳-۲- اثر pH محلول بر جذب روی

pH محلول، یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرآیند جذب فلزات سنگین می‌باشد. به طور کلی هر فلز دارای محدوده‌ی pH متفاوتی می‌باشد که در آن pH، توانایی جذب این فلز با شدت بیشتری صورت می‌گیرد (Olowu et al., 2022). تغییر در pH محلول به علت تأثیری که بر گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال جذب بر روی سطوح جاذب می‌گذارد، در فرآیند جذب بسیار مؤثر است. یعنی منجر به تغییر در سینتیک واکنش و ویژگی‌های تعادل فرآیند جذب می‌گردد. بخش مهمی از فلز روی به عنوان جزء ساختمانی در برخی از کانی‌های رسی وجود داشته و می‌تواند در شبکه کریستالی، جایگزین منیزیم شود. بخشی دیگر به صورت کاتیون قابل تبادل جذب سطحی کانی‌های رسی است. فعالیت یون روی به pH محلول بستگی دارد. شکل فعال روی برای فرآیند جذب Zn^{2+} است که با افزایش pH، غلظت آن در محلول کاهش می‌یابد.

شکل (۲-الف) اثر pH را بر فرآیند حذف فلز روی از محلول به‌واسطه سپیولیت و کائولینیت را نشان می‌دهد. براین اساس می‌توان بیان کرد که جذب روی به وسیله سپیولیت از محلول آبی، تابع pH محلول می‌باشد. بدین شکل که افزایش pH منجر به افزایش میزان جذب (شکل ۲-الف) و راندمان حذف روی (شکل ۲-ب) از محلول به‌وسیله سپیولیت شد. نتایج به‌دست آمده نشانگر آن است که pH های ۵ و ۹ به- ترتیب کم‌ترین و بیش‌ترین کارایی حذف روی به وسیله سپیولیت را داشته‌اند. به‌طوری که حداکثر میزان روی حذف شده به وسیله سپیولیت در pH ۵ برابر با ۶/۶ mg/g می‌باشد؛ اما با افزایش pH محلول تا ۹ این مقدار به ۸/۲ mg/g افزایش یافته است. همچنین افزایش pH محلول منجر به افزایش حذف روی توسط کائولینیت شده است (شکل ۲-الف). شکل (۲-ب) که راندمان حذف روی به‌وسیله کائولینیت را نشان می‌دهد، بیانگر این مسأله است که کم-ترین کارایی حذف روی به‌وسیله این کانی در pH ۵ با حذف ۳/۸ mg/g و بالاترین کارایی حذف روی به‌وسیله این کانی در pH ۹ با حذف ۵/۶ mg/g بوده است.



شکل ۲- الف- سپیولیت و ب- کائولینیت

Fig. 2 Effect of pH on adsorption amount of zinc using: a) sepiolite and b) kaolinite

کائولینیت رقابت می‌کنند. در پژوهشی که Pinto et al. (2011) بر روی حذف فلز روی با استفاده از کیتین و پوسته خام انجام دادند، مشخص شد که با کاربرد پوسته خام خرچنگ کاراپاس و کیتین حاصل از آن در pH برابر ۷/۹ می‌توان به بیش از ۹۹٪ حذف فلز روی دست یافت. اعتقاد بر این است که در pH های پایین، به‌دلیل غلظت بالای یون-های H_3O^+ در محلول و رقابت یون‌های هیدروژن با عناصر فلزی موجود در محلول برای اشغال مکان‌های جذب، از

کانی‌های رسی غالباً بار الکتریکی منفی دارند که بخشی از آن ناشی از بار وابسته به pH است که با تغییر pH، توزیع بار الکتریکی در کانی‌های رسی نیز تغییر می‌یابد (Sparks 2003). این تغییر pH، فراوانی گونه‌های محلول عناصر را تغییر می‌دهد. بنابراین چنین می‌توان گفت که علت کاهش میزان جذب روی در pH برابر ۵ نیز به دلیل وجود مقادیر فراوانی از یون‌های H_3O^+ در محلول است که با یون‌های Zn^{2+} در جذب شدن به‌وسیله کانی‌های سپیولیت و

جاذب کاهش و تراکم بار منفی در واحد سطح جاذب افزایش می‌یابد. از این رو جذب یون‌های Cd^{2+} و $\text{Cd}(\text{OH})^+$ را در مکان‌های فعال دپروتونه جاذب به‌وسیله جذب الکترواستاتیک تسهیل می‌کند. در pH مساوی ۹، به دلیل تشکیل رسوب $\text{Cd}(\text{OH})_2$ جذب کادمیوم بر روی نانوجاذب افزایش یافته بود. همچنین Eloussaief and Behzina (2010) تأثیر pH را با استفاده از دو نمونه کانی رسی بر حذف سرب بررسی نموده و بیان کردند که کاهش راندمان حذف سرب با کاهش pH محلول به عواملی مانند رقابت میان یون‌های Pb^{2+} و H_3O^+ در محلول و ایجاد بارهای مثبت روی سطوح کانی‌های مورد مطالعه، مرتبط است. نتایج حاصل از مطالعات صورت گرفته توسط دیگر پژوهش‌گران نیز، افزایش راندمان جذب را با افزایش pH گزارش کرده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به مطالعه‌های انجام شده توسط Lawal et al. (2020) اشاره نمود.

قدرت جذب آن عنصر کاسته می‌شود اما با افزایش pH، تعادل میان یون‌های هیدرونیوم (H_3O^+) و هیدروکسید برقرار می‌شود و یون‌های فلزی بیشتری جذب سطوح کانی می‌شوند (Kubilay et al. 2007). در مطالعه‌ای دیگر؛ Yuzeer et al. (2008)، نقش pH در جذب سطحی یون‌های کبالت (Co^{2+}) را از محلول‌های آبی به وسیله یون‌های مختلف مطالعه کردند و نشان دادند که سیپولیت از کارآمدی بالایی در حذف یون‌های Co^{2+} ، نسبت به سایر جاذب‌ها برخوردار بوده و بیش‌ترین کارایی را در محدوده pH ۵ تا ۸ دارد.

Lei et al. (2019) در پژوهش‌های خود افزایش میزان جذب یون‌های کادمیوم را از محلول‌های آبی به‌وسیله نانوجاذب دوپامین مگنتیت (Dopamine Magnetic) در نتیجه‌ی افزایش pH (از ۴ تا ۹) را گزارش و بیان کردند که با افزایش بیشتر pH محلول، مکان‌های پروتونه روی سطح

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی جذب روی از محلول‌های آبی در pHهای مختلف

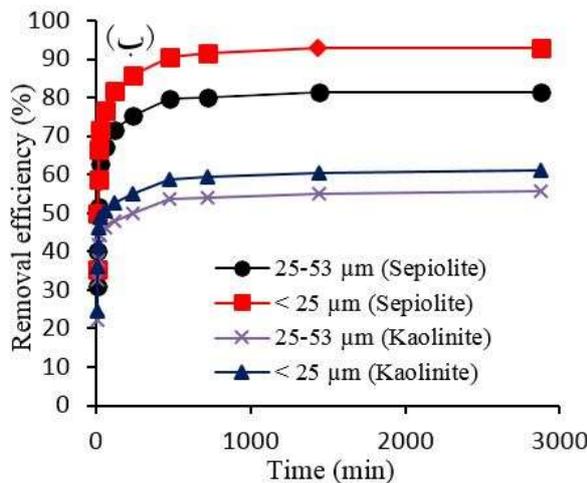
Table 2 Kinetic parameters of Zn adsorption from aqueous solutions in different pH

Kinetic Models	Kinetic Parameters	sepiolite			kaolinite		
		pH=5	pH=7	pH=9	pH=5	pH=7	pH=9
Pseudo-first-order	$K_1(\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min})$	0.099	0.099	0.095	0.10	0.12	0.12
	$q_e(\text{mg}/\text{g})$	6.11	6.70	7.64	4.13	4.13	5.13
	R^2	0.92	0.93	0.93	0.91	0.91	0.91
	SE	0.54	0.58	0.64	0.35	0.35	0.43
Pseudo second-order	$K_2(\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min})$	0.02	0.02	0.01	0.04	0.04	0.03
	$q_e(\text{mg}/\text{g})$	6.40	7.02	8.01	4.32	4.32	5.36
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.97	0.97	0.97
	SE	0.22	0.22	0.28	0.25	0.18	0.22
Elovich	H	0.77	0.85	0.93	0.46	0.66	0.81
	$(\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}) \alpha$	647	665	397	1440	10350	8350
	$\beta(\text{g}/\text{mg})$	0.51	0.56	0.65	0.29	0.29	0.37
	R^2	0.97	0.91	0.9	0.92	0.92	0.92
Intraparticle diffusion	SE	0.43	0.48	0.66	0.24	0.24	0.30
	$K_i(\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min})$	0.06	0.07	0.08	0.03	0.05	0.04
	$C(\text{mg}/\text{g})$	4.23	4.66	5.26	2.49	3.03	3.76
	R^2	0.57	0.56	0.54	0.95	0.55	0.55
	SE	1.36	1.47	1.69	3.18	0.82	1.02

از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. مقایسه مقدار جذب (q_e) روی با استفاده مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم نشان داد که با افزایش pH محلول برای هر دو کانی سیپولیت و کائولینیت جذب روی افزایش یافت و مقدار جذب روی در کانی سیپولیت بیش‌تر از کانی کائولینیت بود که نشان‌دهنده ظرفیت جذب بالای سیپولیت برای جذب روی می‌باشد. همچنین با بررسی سرعت اولیه واکنش (H) در جدول (۲) مشخص شد که در pH های بالا سرعت اولیه

تأثیر pH محلول بر پارامترهای سینتیکی جذب روی به-وسیله سیپولیت و کائولینیت در جدول (۲) نشان داده شده است. نتایج برازش داده‌ها بر مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای نشان داد که مدل شبه درجه دوم با داشتن R^2 بالا و SE پایین بیش‌ترین برازش را داشت. (Hojati and Landi (2015) نیز در مطالعه‌ای بر جذب روی از پساب صنایع آبکاری انجام دادند، بیان کردند که سینتیک جذب روی به‌وسیله کانی سیپولیت

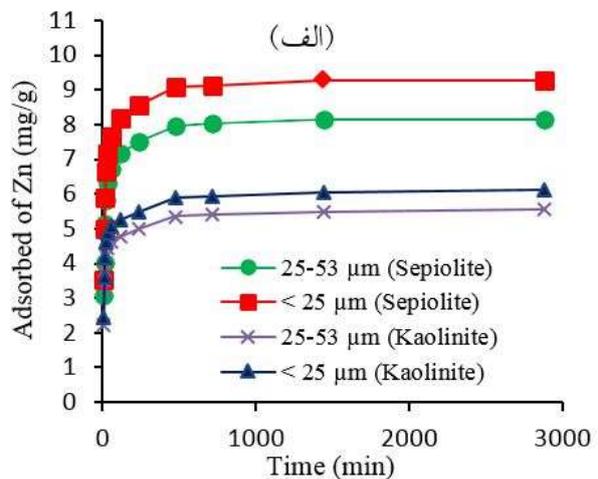
ب) تأثیر اندازه ذرات کانی سپیولیت و کائولینیت را بر جذب روی و راندمان حذف روی از محلول آبی، نشان داده است. همان‌گونه که مشاهده شد مقدار جذب روی و راندمان جذب روی با کاهش اندازه ذرات کانی‌ها، افزایش یافت؛ به‌طوری که بیش‌ترین کارایی حذف روی به‌وسیله ذرات با اندازه کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ به‌دست آمد. در ذرات با اندازه $25 - 53 \mu\text{m}$ جذب سپیولیت، 80% روی از محلول حذف شده که این مقدار با کاهش اندازه ذرات به کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ به 91% افزایش یافته است. همچنین با کاهش اندازه ذرات کائولینیت از $25 - 53 \mu\text{m}$ به کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ ، مقدار جذب روی از 5 mg/g به 6 mg/g و راندمان حذف روی از 54% به 59% افزایش یافت (شکل ۳).



واکنش بالاست و با کاهش pH، میزان سرعت واکنش کاهش می‌یابد. حداکثر سرعت اولیه واکنش در $\text{pH}=5$ برای سپیولیت و کائولینیت به ترتیب 0.796 mg/g.min و 0.465 mg/g.min و حداکثر سرعت اولیه واکنش در $\text{pH}=9$ برای سپیولیت و کائولینیت به ترتیب 0.925 mg/g.min و 0.814 mg/g.min بود. بنابراین $\text{pH}=9$ با بیش‌ترین ظرفیت جذب روی به‌وسیله سپیولیت و کائولینیت به عنوان pH بهینه در انجام مطالعه‌های بعدی سینتیک جذب روی و بررسی اثر اندازه ذرات این دو جاذب انتخاب گردید.

۳-۳- اثر اندازه ذرات کانی‌ها بر جذب روی

اندازه ذرات جاذب، یکی از عوامل مؤثر در تعیین میزان جذب عناصر به‌وسیله جاذب‌های مختلف می‌باشد. شکل (۳ الف و



شکل ۳- اثر اندازه ذرات کانی‌های جاذب: الف- سپیولیت و ب- کائولینیت بر میزان جذب روی

Fig. 3 Effect of particle size of s: a) sepiolite and b) kaolinite on the adsorption amount of zinc

بودن ظرفیت جذب در تیمار نانوذرات نسبت به میکروذرات پالیگورسکیت بود.

مطالعه‌های سینتیکی جذب فلز سنگین روی، با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم، ایلوویج و پخشیدگی درون‌ذره‌ای در جدول (۳) آورده شده است. همان‌گونه که از نتایج مشخص است، ضریب تبیین (R^2) فرآیند جذب روی توسط کانی‌های سپیولیت و کائولینیت در هر دو اندازه‌ی کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ و $25 - 53 \mu\text{m}$ ، در برازش با مدل شبه درجه اول، ایلوویج و پخشیدگی درون‌ذره‌ای، کم‌تر از همین مقادیر در برازش با مدل شبه درجه دوم می‌باشد. مقایسه مقادیر برآورده شده حداکثر ظرفیت جذب روی در دو اندازه موردبررسی توسط سپیولیت و کائولینیت نشان می‌دهد که برآورد میزان ظرفیت جذب روی توسط مدل درجه

(2002) Antonis et al. تأثیر اندازه‌های مختلف ذرات جاذب بر حذف فلزات کادمیوم، سرب، نیکل و کروم از کمپوست لجن فاضلاب را به‌وسیله زئولیت طبیعی کلینوپتیولیت بررسی نمودند. نتایج این مطالعه نشان داد که با کاهش اندازه ذرات جاذب، بازده جذب فلزات سنگین توسط این کانی افزایش یافت. آن‌ها همچنین گزارش دادند که با کاهش اندازه ذرات جاذب، ظرفیت تبادل کاتیونی و غلظت یون‌ها در فاز جامد نیز افزایش یافته بود. (2020) Rouhaninezhad et al. با بررسی اثر قدرت یونی محلول و هیومیک اسید بر سینتیک جذب یون‌های کروم شش ظرفیتی به‌وسیله نانوذرات و میکروذرات پالیگورسکیت، نتیجه گرفت که میزان جذب کروم شش ظرفیتی از محلول‌های مورد مطالعه در تیمارهای هیومیک اسید حاکی از زیاد

گزارش کردند که مدل شبه درجه دوم با داشتن ضریب تبیین بیشتر، تناسب بهتری را در برازش داده‌های جذب سرب به‌وسیله سپیولیت نسبت به مدل شبه درجه اول دارد. همچنین Bektas et al. (2004) با بررسی حذف سرب از محلول‌های آبی به‌وسیله سپیولیت طبیعی ترکیه، گزارش کردند که سینتیک جذب سرب به‌وسیله این کانی از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

دوم نسبت به مدل درجه اول، هماهنگی بیشتری را با داده‌های حاصل از آزمایشی دارد و این تأیید دیگری بر مناسب بودن مدل سینتیکی درجه دوم کاذب در توصیف سینتیک جذب روی از محلول به‌وسیله کانی‌های سپیولیت و کائولینیت، نسبت به سایر مدل‌های سینتیکی است. Sharifipour et al. (2015) حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ایران را مورد مطالعه قرار و

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی جذب روی توسط سپیولیت و کائولینیت در اندازه‌های <25 و $25-53 \mu\text{m}$ و $25-53 \mu\text{m}$
Table 2- Kinetic parameters of Zn adsorption by sepiolite and kaolinite in sizes <25 and $25-53 \mu\text{m}$

Kinetic models	Kinetic parameters	Sepiolite		Kaolinite	
		$<25 \mu\text{m}$	$25-53 \mu\text{m}$	$<25 \mu\text{m}$	$25-53 \mu\text{m}$
Pseudo-first-order	K_1 (g/mg.min)	0.10	0.095	0.12	0.12
	q_e (mg/g)	8.69	7.64	5.64	5.13
	R^2	0.93	0.93	0.91	0.91
	SE	0.75	0.64	0.48	0.43
Pseudo second-order	K_2 (g/mg.min)	0.01	0.01	0.03	0.03
	q_e (mg/g)	9.11	8.01	5.90	5.36
	R^2	0.99	0.99	0.97	0.97
	SE	0.28	0.28	0.25	0.22
Elovich	H	1.11	0.93	0.86	0.81
	α (mg/g.min)	569	397	7594	7350
	β (g/mg)	0.72	0.65	0.40	0.37
	R^2	0.91	0.89	0.92	0.92
Intraparticle diffusion	SE	0.65	0.66	0.32	0.30
	K_i (g/mg. min)	0.09	0.08	0.05	0.05
	C (mg/g)	6.06	5.26	4.14	3.76
	R^2	0.55	0.54	0.55	0.55
	SE	1.89	1.69	1.12	1.02

بیش‌تر شده است. همچنین مقدار این پارامتر برای کانی سپیولیت در هر دو اندازه کوچک‌تر از 25 و $53 \mu\text{m}$ بیش‌تر از کائولینیت است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که بیش‌ترین مقدار جذب اولیه روی توسط سپیولیت در ذرات با اندازه کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ صورت گرفته است.

Hojati and Landi (2014) اثر توزیع اندازه ذرات زئولیت (کوچک‌تر از 2 ، $20-25$ و $50-20 \mu\text{m}$) را بر حذف روی از یک پساب صنایع آب‌کاری بررسی نموده و نتیجه گرفتند که با کاهش اندازه ذرات جاذب، بازده حذف روی نیز افزایش می‌یابد و بیش‌ترین بازده حذف روی در نتیجه کاربرد ذرات با اندازه کوچک‌تر از $2 \mu\text{m}$ به‌دست می‌آید. Aytas et al. (2009) گزارش کردند که قابلیت جذب یون‌های اورانیوم از محلول‌های آبی با کاهش اندازه ذرات بنتونیت از $600 \mu\text{m}$ به $125 \mu\text{m}$ ، افزایش می‌یابد. در واقع، با کاهش اندازه ذرات جاذب از یک‌سو، سطح ویژه جاذب افزایش می‌یابد و سبب افزایش میزان جذب می‌شود و از سوی دیگر به دلیل ثابت ماندن بار

نتایج برازش داده‌ها با مدل سینتیکی شبه درجه دوم (جدول ۳)، نشان داد که جذب عنصر روی (q_e) به‌وسیله سپیولیت در هر دو اندازه مورد مطالعه در مقایسه با کائولینیت، بیش‌تر مقدار بود. علاوه بر این، مقدار حداکثر جذب عنصر روی توسط سپیولیت و کائولینیت با کاهش اندازه ذرات از $25-53 \mu\text{m}$ به کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ ، افزایش یافت. همچنین پارامتر K_2 (ثابت سرعت واکنش جذب) روی برای سپیولیت کمتر از مقدار آن برای کائولینیت بود که نشان می‌دهد عنصر روی در هر دو اندازه کوچک‌تر از 25 و $53 \mu\text{m}$ ، با سرعت بیش‌تری توسط کائولینیت جذب شده است. سرعت ابتدایی واکنش جذب (H) از پارامترهایی است که هرچه مقدار آن بیشتر باشد، نشان‌دهنده سرعت بالای جذب در ابتدای واکنش است (Sharma 2008). بدین ترتیب و براساس نتایج حاصل از پژوهش انجام شده، مشاهده می‌شود که در اندازه ذرات کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ ، با افزایش سطح ویژه جذب، مقدار H نسبت به ذرات در اندازه $25-53 \mu\text{m}$ ،

۱- جذب روی از محلول‌های آبی آلوده تابع زمان، pH محلول و اندازه ذرات کانی‌های سپیولیت و کائولینیت به عنوان جاذب است.

۲- در فرآیند جذب روی، پس از طی زمانی حدود ۷۲۰ min جذب به حالت تعادل می‌رسد.

۳- افزایش pH محلول تا ۹ و کاهش اندازه ذرات جاذب از $25 \mu\text{m}$ تا $53 \mu\text{m}$ ، راندامان حذف روی را از محلول به‌وسیله هر دو کانی افزایش داد.

۴- با کاهش اندازه ذرات میزان حذف روی از محلول‌های آبی افزایش یافت. به‌طوری که بالاترین عملکرد در حذف، مربوط به تیمارهای دارای ذرات با اندازه کوچک‌تر از $25 \mu\text{m}$ سپیولیت و بیش‌ترین مقدار روی حذف شده $9/11 \text{ mg/g}$ به دست آمد.

۵- نتایج ارزیابی چهار مدل سینتیکی نشان داد که مدل درجه دوم کاذب برازش بهتری را با داده‌های آزمایشی دارد و تخمین‌های قابل قبول‌تری را ارائه داد.

به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که ظرفیت جذب روی از محلول آبی توسط سپیولیت به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فرد از جمله سطح ویژه بسیار زیاد و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر نسبت به کانی کائولینیت بیش‌تر است. این کانی تمایل بیش‌تری به جذب فلز سنگین روی دارد. پیشنهاد می‌شود که در پژوهش‌های آتی، گونه‌بندی شیمیایی فلز روی نیز مورد بررسی قرار گیرد تا درک بهتری از مکانیسم‌های جذب و نهایتاً کاربرد این دو کانی به عنوان جاذب، فراهم گردد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی، فناوری و ارتباط با جامعه دانشگاه شهید چمران اهواز جهت حمایت‌های مالی از این پژوهش (پژوهانه به شماره SCU.AS1401.38670) تشکر و قدردانی می‌نمایند.

دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده شده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

الکتریکی، تراکم بار در واحد سطح افزایش می‌یابد و در نتیجه سبب افزایش قابلیت جذب می‌گردد.

در پژوهشی دیگر، (Alvani et al. (2019) توانایی کانی پالیگورسکیت در اندازه‌های نانو و میکرو (به‌ترتیب کوچک‌تر از 100 nm و $0/1 \text{ mm}$) را در حذف رقابتی سرب و مس از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعه نشان داد که میزان جذب این عناصر به‌وسیله نانوذرات کانی پالیگورسکیت نسبت به میکروذرات این کانی، به‌طور قابل توجهی بیش‌تر بوده است. این نتیجه احتمالاً به‌دلیل افزایش مکان‌های تبدالی در کانی پالیگورسکیت با کاهش اندازه ذرات از میکرو به نانو می‌باشد که موجب می‌شود تا مقادیر بیش‌تری از آلاینده‌ها بر روی سطوح تبدالی قرار گرفته و راندمان حذف بهبود یابد. هم‌چنین آنها در ارزیابی سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون‌ذره‌ای، جهت توصیف فرآیند جذب سرب و مس به‌وسیله این کانی گزارش نمودند که مدل درجه دوم در توصیف فرآیند جذب سرب و مس توسط هر دو اندازه ذرات کانی، تخمین‌های بهتر و قابل قبول‌تری را ارائه می‌دهد.

۳-۴- اثر نوع کانی بر راندامان حذف روی

با توجه به نتایج به دست آمده از کلیه آزمایشات انجام شده، مشخص شد که کانی سپیولیت در مقایسه با کانی کائولینیت، توانسته است مقدار روی بیش‌تری را از محلول جذب کند. توانایی بیش‌تر کانی سپیولیت و تمایل آن به جذب روی را از یک سو می‌توان به وجود منافذ زیاد در این کانی نسبت به کائولینیت (Lazarević 2007) و از سوی دیگر به سطح ویژه بیش‌تر آن در هر دو اندازه موردبررسی در مقایسه با کائولینیت نسبت داد. همان‌گونه که قبلاً نیز گفته شد، یکی از مهم‌ترین کاربردهای سپیولیت، استفاده از آن برای اصلاح پساب‌های آلوده به آلاینده‌های فلزی است. در مطالعات (Shirvani et al (2006) به مقایسه توانایی سه کانی سپیولیت، پالیگورسکیت و کلسیت در جذب کادمیوم پرداختند و نشان دادند که سپیولیت، تمایل بیش‌تری را برای جذب کادمیوم از خود نشان می‌دهد. در حالی که کانی کلسیت، کم‌ترین توانایی را در جذب کادمیوم نشان داد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش به صورت زیر خلاصه می‌شود:

References

- Ali, A., Siddique, M., Chen, W., Han, Z., Khan, R., Bilal, M., Waheed, U., & Shahzadi, I. (2022). Promising Low-Cost Adsorbent from Waste Green Tea Leaves for Phenol Removal in Aqueous Solution. *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, *19*, 6396. DOI: [10.3390/ijerph19116396](https://doi.org/10.3390/ijerph19116396)
- Alvani, S., Hojati, S., & Landi, A. (2019). Kinetics and isotherms of competitive adsorption of lead and copper using micro- and nanoparticles of palygorskite. *J. Agric. Eng.*, *41(4)*, 49-65. [In Persian]. DOI: [10.22055/AGEN.2019.25101.1414](https://doi.org/10.22055/AGEN.2019.25101.1414)
- Bektas, N., Agim, B. A., & Kara, S. (2004). Kinetic and equilibrium studies removing lead ions from aqueous solutions by natural Sepiolite. *J. Hazard. Mater.*, *112(1-2)*, 115-122. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2004.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.015)
- Chapman, H. D. (1965). Cation Exchange Capacity. In: Black, C.A., Ed., *Methods of Soil Analysis*, American Society of Agronomy, Madison, 891-901.
- Chen, M., Yang, T., Han, J., Zhang, Y., Zhao, L., Zhao, J., Li, R., Huang, Y., Gu, Z., & Wu, J. (2023). The application of mineral kaolinite for environment decontamination: A review. *Catalyst.*, *13*, 123. DOI: [10.3390/catal13010123](https://doi.org/10.3390/catal13010123)
- Dey, M., Akter, A., Islam, S. Dey, S. C., Choudhury, T. R., Fatema, K. J., & Begum, B. A. (2021). Assessment of contamination level, pollution risk and source apportionment of heavy metals in the Halda River water. *Bangladesh. Heliyon*, *7(12)*, e08625. DOI: [10.1016/j.heliyon.2021.e08625](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08625)
- Eloussaief, M., & Benzina, M. (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, *178*, 753-757. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2010.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.004)
- Farsi, A., Aghasi, M., Esmaeili, A., & Eslami, H. (2020). Efficient removal of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution and real acid mine drainage by natural vermiculite and kaolinite. *Desalin. Water Treat.*, *204*, 224-237. DOI: [10.5004/dwt.2020.26274](https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26274)
- Feng, X. F., Long, R. X., Wang, L. L., Liu, C. C.; Bai, Z. X., & Liu, X. B. (2022). A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites. *Sep. Purif. Technol.*, *284*, 120099. DOI: [10.1016/j.seppur.2021.120099](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120099)
- Forghani, M., Azizi, A., Livani, M. J., & Kafshgari, L. A. (2020). Adsorption of lead (II) and chromium (VI) from aqueous environment onto metal-organic framework MIL-100(Fe): Synthesis, kinetics, equilibrium and thermodynamics. *J. Solid State Chem.*, *291*, 121636. DOI: [10.1016/j.jssc.2020.121636](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121636)
- Hamzenejad Taghliadabad, R., Sepehr, E., Khodaverdiloo, H., Samadi, A., & Rasouli-Sadaghiani, M. H. (2020). Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arab. J. Geosci.*, *13*, 448. DOI: [10.1007/s12517-020-05477-6](https://doi.org/10.1007/s12517-020-05477-6)
- Hojati, S., & Khademi, H. (2014). Physicochemical and Mineralogical Characteristics of Sepiolite Deposits of Northeastern Iran. *Sci. Quart. J. Geosci.*, *23(90)*, 165-174. [In Persian]. DOI: [10.22071/gsj.2014.43982](https://doi.org/10.22071/gsj.2014.43982)
- Hojati, S., & A. Landi. (2015). Removal of zinc from a metal plating wastewater using an Iranian sepiolite: Determination of optimum conditions. *Desalin, Water Treat.*, *53(8)*, 2117-2124. DOI: [10.1080/19443994.2013.861771](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.861771)
- Hojati, S., & Landi, A. (2014). Kinetic and thermodynamic studies of zinc removal from a metal-plating wastewater using Firouzkouh zeolite. *J. Environ. Sci. Stud.*, *40(4)*, 901-912. DOI: [10.22059/jes.2014.53006](https://doi.org/10.22059/jes.2014.53006) [In Persian].
- Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Setiadi, T. (2012). Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass. *Bioresour Technol.*, *121*, 386-395. DOI: [10.1016/j.biortech.2012.06.119](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.119)
- Kubilay, S., Gürkan, R., Savran, A., & Sahan, T. (2007). Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, *13*, 41-51. DOI: [10.1007/s10450-007-9003-y](https://doi.org/10.1007/s10450-007-9003-y)
- Lawal, J. A., Odebunmi, E. O., & Adekola, F. A. (2020). Adsorption of Fe²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ and Cr⁶⁺ ions from aqueous solutions using natural, ammonium oxalate and sodium

- hydroxide modified kaolinite clay. *Ife J. Sci.*, 22(3), 1-23. DOI: [10.4314/ijjs.v22i3.1](https://doi.org/10.4314/ijjs.v22i3.1)
- Lazarević, S., Janković-Častvan, L., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D., & Petrović, R. (2007). Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolite. *Appl. Clay Sci.*, 3, 47. DOI: [10.1016/j.clay.2006.11.008](https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.11.008)
- Lei, T., Li, S. J., Jiang, F., Ren, Z. X., Wang, L. L., Yang, X. J., Tang, L. H., & Wang, S. X. (2019). Adsorption of cadmium ions from an aqueous solution on a highly stable dopamine-modified magnetic nano-adsorbent. *Nanoscale Res. Lett.*, 14, 352. DOI: [10.1186/s11671-019-3154-0](https://doi.org/10.1186/s11671-019-3154-0)
- Olaofe, O., Olagboye, S. A., Akanji, P. S., Adamolugbe, E. Y., Fowowe, O. T., & Olaniyi, A. A. (2015). Kinetic studies of adsorption of heavy metals on clays. *Int. J. Chem. Sci.*, 7(1), 48-54. DOI: [10.5539/ijc.v7n1p48](https://doi.org/10.5539/ijc.v7n1p48)
- Olowu, R. A., Osundiya, M. O., Oyewole, T. S., Onwordi, C. T., Yussuf, O. K., Osifeko, O. O., & Tovide, O. O. (2022). Equilibrium and kinetic studies for the removal of Zn(II) and Cr(VI) Ions from aqueous solution using pineapple peels as an adsorbent. *Eur. J. Appl. Sci.*, 10(5), 34-47. DOI: [10.14738/aivp.105.13051](https://doi.org/10.14738/aivp.105.13051)
- Pinto, P. X., Al-Abed, S. R., & Reisman, D. J. (2011). Biosorption of heavy metals from mining influenced water onto chitin products. *Chem. Eng. J.*, 162, 1002-1100. DOI: [10.1016/j.cej.2010.11.091](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.091)
- Rouhaninezhad, A. A., Hojati, S., & Masir, M. N. (2020). Adsorption of Cr(VI) onto micro- and nanoparticles of palygorskite in aqueous solutions: effects of pH and humic acid. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 206, 111247. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2020.111247](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111247)
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Alvarez, A., Santaren, J., & Esteban-Cubillo, A. (2011). Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. *Dev. Clay Sci.*, 3, 393-452. DOI: [10.1016/B978-0-444-53607-5.00017-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53607-5.00017-7)
- Sarma, G. K., Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2016). Adsorption of Crystal violet on raw acid treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. *J. Environ. Manage.*, 171, 1-10. DOI: [10.1016/j.jenvman.2016.01.038](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.038)
- Sharifipour, F., Hojati, S., Landi, A., & Faz Cano, A. (2015). Removal of lead from aqueous solutions using Iranian natural sepiolite: effects of contact time, temperature, pH, dose and heat-pretreatments. *Irrigation Sci. Eng.*, 38(1), 135-147. [In Persian]. DOI: [10.22055/jise.2015.11159](https://doi.org/10.22055/jise.2015.11159)
- Sharma, Y. C. (2008). Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay. *J. Chem. Eng.*, 145, 64-68. DOI: [10.1016/j.cej.2008.03.006](https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.03.006)
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbsi, M., Nourbakhsh, F., & Najafi, B. (2006). Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: equilibria and organic ligand affected kinetics. *Coll Surf: Physicochem Eng. Asp.*, 287, 182-190. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2006.03.052](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.03.052)
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y., & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9, 105688. DOI: [10.1016/j.jece.2021.105688](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688)
- Sparks, D. L. (2003). Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego, California.
- Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E., & McGrath, S. P. (2001). Leaching of heavy metals contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.*, 113, 111-120. DOI: [10.1016/S0269-7491\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00176-7)
- Sun, Y. B., Clemens, S. C., An, Z. S., & Yu, Z. W. (2006). Anstronomical timescale and palaeoclimatic implication of stacked 3.6-Myrmonsoon records from the Chinese Loess Plateau. *Quat. Sci. Rev.*, 25, 33-48. DOI: [10.1016/j.quascirev.2005.07.005](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.07.005)
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng.*, 308, 438-462. DOI: [10.1016/j.cej.2016.09.029](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029)
- Xu, L., Xing, X., & Peng, J. (2022). Removal of Zn^{2+} from Aqueous Solution Using Biomass Ash and Its Modified Product as Biosorbent. *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, 19(15), 9006. DOI: [10.3390/ijerph19159006](https://doi.org/10.3390/ijerph19159006)

Yuzer, H., M., Sabah, E., & Sabri, C. M. (2008).
Contribution of cobalt ion precipitation to
adsorption in ion exchange dominant systems.

J. Hazard. Mater., 15, 33-37 .
DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.05.052](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.052)