

Research Article

Agricultural Engineering., 46(3) (2023) 231-249

ISSN (P): 2588-526X

DOI: 10.22055/AGEN.2023.44163.1675

ISSN (E): 2588-5944

## Thermodynamic study of Zn adsorption by kaolinite and sepiolite minerals from aqueous solution

Z. Albozhar<sup>1</sup>, N. Moradi<sup>2,\*</sup> and S. Hojati<sup>3</sup>

1. M. Sc graduated, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
3. Professor, Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Received: 20 June 2023 Accepted: 6 September 2023 \*Corresponding Author: n.moradi@scu.ac.ir

### Abstract

**Introduction:** Today, water consumption has increased dramatically as a result of technological advancement, extraordinary industrial development and urbanization, which has caused the production of large amounts of toxic waste. Zinc (Zn) is an essential element for plants and humans, however, excessive concentrations of zinc can cause problems for humans such as abdominal pain, nausea and vomiting. Zinc is the most toxic pollutant that enters the aquatic system through industrial wastewater. World health organization (WHO) has recommended limit concentration of zinc in drinking water of 5.0 mg L<sup>-1</sup>. Adsorption is one of the most efficient ways to remove heavy metals from the environment. Clay minerals are one of the good adsorbents for the adsorption of heavy metals due to their large surface areas, high ion exchange capacity and layered structure. Some factors such as temperature, pH, size of adsorbent, type of adsorbent and amount of adsorbent are considered as important factors in controlling the behavior of heavy metals in aqueous solution. The temperature of the solution can increase or decrease the adsorption of elements, which indicates the exothermic or exothermic nature of the surface adsorption reaction. Therefore, this research was carried out with the aim of investigating the effect of temperature on the kinetics and thermodynamics of Zn removal using sepiolite and kaolinite minerals.

**Materials and Methods:** In this research, two clay minerals (kaolinite and sepiolite) in a size of 25-53 μm were used as zinc metal adsorbents. Sepiolite mineral was collected from mines in Fariman region of Razavi Khorasan province and kaolinite was collected from Lalejin in Hamadan province. The kinetics and thermodynamics of Zn adsorption from aqueous solutions by sepiolite and kaolinite were investigated. For kinetic studies, 0.1 g of sepiolite and kaolinite adsorbent was poured into a centrifuge tube and 20 ml of Zn solution with a concentration of 50 mg L<sup>-1</sup> of zinc nitrate background solution was added to it and at different times (5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 1440 and 2880 minutes) was stirred. The experiment of adsorption kinetics was performed at pH 5 and at a temperature of 25 ± 1 °C. The thermodynamics of zinc adsorption was investigated at temperatures of 25, 35 and 45 °C. The adsorption behavior of zinc metal by sepiolite and



kaolinite minerals was evaluated at different times with pseudo-first-order, pseudo-second-order, Ilovich and intraparticle diffusion kinetic models through non-linear regression and using Solver software. Then, the thermodynamic parameters of adsorption process including: the activation energy ( $E_a$ ), gibbs free energy ( $\Delta G$ ), entropy ( $\Delta S$ ) and enthalpy ( $\Delta H$ ) were determined.

**Results and Discussion:** The results of this research showed that by increasing the contact time and decreasing the temperature of the solution from 45 to 25 °C, the amount of Zn adsorption by both minerals increased. Also, the equilibrium time was determined to be 720 minutes. The results showed that the adsorption efficiency decreases with increasing temperature and the highest removal percentage was observed at 25 °C. Based on the results obtained from the fitting of kinetic models with experimental data, the pseudo-second order model with the highest explanatory coefficient ( $R^2=0.99$ ) was selected as the best model. Adsorption capacity ( $q_e$ ) of Zn estimated from the pseudo-second order model for sepiolite and kaolinite at 25°C compared to 45°C decreased by 44.30 and 38.19%, respectively. Also, the amount of Zn adsorption capacity for sepiolite mineral was higher than kaolinite. The activation energy (-9.79 to -23.81 kJ mol<sup>-1</sup>) revealed the physical adsorption of Zn by sepiolite and kaolinite. The activation energy of Zn adsorption onto the sepiolite (-23.81 kJ mol<sup>-1</sup>) and Kaolinite (-9.79 kJ mol<sup>-1</sup>) indicated that Zn was more strongly sorbed by sepiolite than kaolinite.

**Conclusion:** the results obtained showed that sepiolite and kaolinite can be used an adsorbed to remove Zn from aqueous solution with good efficiency and low cost, while sepiolite had higher Zn adsorption capacity compared to kaolinite. Adsorption of Zn decreased with increasing temperature. The optimal temperature in this study for maximum adsorption of Zn by sepiolite and kaolinite was 40°C. Thermodynamic parameters including changes in Gibbs free energy ( $\Delta G$ ), enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) showed that zinc adsorption process by the studied minerals is an exothermic and spontaneous reaction. As a conclusion, sepiolite has a high potential for remove of Zn from wastewater.

**Keywords:** *Activation energy, kaolinite, kinetic models, sepiolite, zinc adsorption.*

## بررسی ترمودینامیک جذب روی توسط کانی‌های کائولینیت و سپیولیت در محلول آبی

زهرا البوزهر<sup>۱</sup>، ندا مرادی<sup>۲\*</sup> و سعید حجتی<sup>۳</sup>

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۳- استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

### چکیده

کانی‌های رس طبیعی در حذف آلودگی محیط‌های آبی از مزایای زیست محیطی و اقتصادی برخوردار هستند. تحقیق حاضر با هدف بررسی ترمودینامیک و سینتیک جذب روی توسط سپیولیت و کائولینیت از محلول‌های آبی اجرا گردید. مطالعات سینتیکی در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه) بررسی شد. رفتار جذبی فلز روی توسط کانی‌های سپیولیت و کائولینیت در زمان‌های مختلف با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، ایلوویج و پخشیدگی درون ذره-ای مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان و کاهش دما از ۴۵ به ۲۵ درجه سانتی‌گراد، میزان جذب روی توسط هر دو کانی افزایش یافته است. همچنین زمان تعادل ۷۲۰ دقیقه تعیین و بیشترین درصد حذف روی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. بر اساس نتایج به دست آمده از برازش مدل‌های سینتیکی با داده‌های تجربی، مدل شبه مرتبه دوم با بالاترین ضریب تبیین ( $R^2 = 0.97-0.99$ ) به عنوان بهترین مدل انتخاب شد. به طور کلی، ظرفیت جذب روی در هر سه دمای مورد مطالعه در کانی سپیولیت بیشتر از کائولینیت بود. ویژگی‌های ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ )، آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) نشان داد که فرآیند جذب روی توسط کانی‌های مورد مطالعه یک واکنش گرمازا است.

### تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۰۶

پذیرش نهایی: ۱۴۰۲/۰۶/۱۵

### کلمات کلیدی:

انرژی فعالسازي،

جذب روی،

سپیولیت،

کائولینیت،

مدل‌های سینتیکی

\* عهده دار مکاتبات

Email: n.moradi@scu.ac.ir

### مقدمه

امروزه مصرف آب در نتیجه پیشرفت تکنولوژی، توسعه صنعتی و شهرنشینی به طور چشمگیری افزایش یافته است که منجر به تولید مقادیر بالایی از پساب سمی شده است (۲۵). نیکل، سرب، مس، کروم، کادمیوم، آرسنیک و روی از متداول‌ترین آلاینده‌های موجود در

آب هستند (۲۴). روی در انواع پروتئین‌ها و آنزیم‌ها یافت می‌شود و دخیل در فرآیندهای بیولوژیکی مختلفی است که برای رشد و نمو طبیعی موجودات ضروری است. از طرف دیگر، فراوانی بیش از حد روی در آب می‌تواند سبب آسیب DNA و استرس اکسیداتیو و همچنین مشکلات رشد و تولید مثل شود (۱۵ و ۴۳). روی آلاینده‌ای

سیپولیت نیز یک سیلیکات منیزیم هیدراته با ساختار فیبری متخلخل است که از تکرار واحدهای دو چهاروجهی  $\text{Si-O}$  و یک هشت وجهی  $\text{Mg-(O, OH)}$  تشکیل شده است (۴۰). سیپولیت از کانی‌های فراوان در زمین است و به‌عنوان یک جاذب برای حذف آلاینده‌ها از محیط زیست کاربرد دارد. توانایی سیپولیت در جذب یون‌های فلزات سنگین از آب برای حذف این آلاینده‌های سمی از محیط زیست قابل توجه است (۳۷).

برخی از عوامل مانند دما و pH محلول آبی، اندازه جاذب، نوع جاذب و مقدار جاذب به عنوان فاکتورهای مهم در کنترل رفتار فلزات سنگین در محلول‌ها آبی محسوب می‌شوند (۳۳). دمای محلول می‌تواند سبب افزایش و یا کاهش واجذب ماده جذب شونده از سطوح جاذب شود که این امر بیانگر گرماگیر و یا گرمازا بودن واکنش جذب سطحی می‌باشد (۲۰). ویژگی‌های ترمودینامیکی مثل آنتالپی و آنتروپی، تعیین‌کننده‌ی نوع واکنش جذب از نظر گرماگیر و یا گرمازا بودن واکنش می‌باشند. زیرا این ویژگی‌ها، واکنش جذب را به خوبی تحت تاثیر عوامل خارجی مانند دما توصیف می‌کنند (۳۲). در تحقیقی گوپتا و باتاچاریا<sup>۱</sup> (۱۹) از کانی‌های کائولینیت و مونتمورلونیت به عنوان جاذب برای حذف یون‌های مس و نیکل استفاده کردند. آن‌ها تأثیر دما بر فرآیند جذب این دو یون را مورد مطالعه قرار دادند و گزارش کردند که جذب نیکل فرآیندی گرمازاست اما جذب مس بر روی کائولینیت و مونتمورلونیت ماهیت گرماگیر دارد، این در حالی است که دولا و همکاران<sup>۲</sup> (۱۳) در مطالعات خود درباره‌ی جذب مس به وسیله‌ی کائولینیت به کاهش جذب مس با افزایش دما و در نتیجه ماهیت گرمازایی فرآیند جذب اشاره کرد. فان و همکاران<sup>۳</sup> (۱۴) در تحقیقات خود آشکار کردند که دما تأثیر بسیار زیادی بر جذب نیکل به-وسیله سیپولیت دارد، به طوری که افزایش دما تأثیر مستقیمی

است که از طریق پساب صنعتی وارد محیط آبی می‌شود (۲۶). سازمان بهداشت میزان مجاز روی در آب آشامیدنی را به ۴ میلی‌گرم در لیتر محدود کرده است (۱ و ۳۱). بنابراین وجود یون روی در آب، تهدیدی برای موجودات آبی و همچنین منبع خطرات متعددی برای سلامتی انسان است (۱۵) و در نتیجه حذف آن از منابع آب ضروری است (۱۷).

آلودگی فلزات سنگین به دلیل اثرات مخرب در آب، هوا و خاک توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. حذف فلزات سنگین با استفاده از روش‌های سنتی مانند جداسازی غشایی، فیلتراسیون، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی و رسوب شیمیایی انجام می‌شود (۱۶). اما این روش‌ها از نظر اقتصادی ناکارآمد هستند (۱۲). جذب سطحی یکی از کارآمدترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین از محیط است (۱۱ و ۲۸). جاذب‌های فلزات سنگین عمدتاً شامل مواد کربنی مشتق شده از ضایعات (کربن فعال)، کانی‌های رسی و غیره می‌شوند (۲۳). بنابراین کانی‌های رسی به دلیل داشتن منبع وسیع، هزینه کم و عدم آلودگی ثانویه دارای ارزش تحقیقاتی برای جذب فلزات سنگین است (۱۰). همچنین کانی‌های رسی به دلیل سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل یونی بالا، ساختار لایه‌ای و پایداری شیمیایی/مکانیکی، یکی از جاذب‌های خوب جذب هستند (۹).

کائولینیت یک کانی رسی فراوان با ساختار سیلیکات لایه‌ای است که از تغییر فلدسپار و دیگر کانی‌های سیلیکاتی تشکیل می‌شود. کائولینیت نوعی آلومینوسیلیکات است که از تکرار واحدهای هشت وجهی  $\text{Al-(O, OH)}$  و چهاروجهی  $\text{Si-O}$  تشکیل شده است که توسط اکسیژن مشترک به هم متصل شده‌اند. کائولینیت دارای مزایای مانند پایداری بالا، سطح ویژه بالا و سازگار با محیط زیست است. بنابراین می‌تواند به عنوان یک ماده بالقوه برای پاکسازی آلاینده‌های محیطی، بخواه ویژه در مورد تصفیه آب و کنترل آلودگی هوا استفاده شود (۱۰).

1- Gupta and Bhattacharyya

2- Doula *et al.*

3- Fan *et al.*

برآورد شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کائولینیت و سیپولیت در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به جدول ۱، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی در کانی سیپولیت بیشتر از کائولینیت بود. همچنین میزان اکسید منیزیم در کانی سیپولیت ۱۷/۱۳ درصد است. یون‌های قلیایی منیزیم، در تشکیل رس‌های رشته‌ای مانند سیپولیت نقش مهم و تعیین‌کننده‌ای دارند. بدین ترتیب، این رس‌ها را رس‌های منیزیمی نیز می‌نامند (۲۲). میزان اکسید آلومینیوم در کائولینیت ۳۴/۰۹ درصد است که نشان دهنده این مطلب است که ورقه هشت وجهی در این کانی از نوع دی اکتاهدرال است.

### تأثیر دما و زمان تماس

برای بررسی تأثیر دما بر سرعت انجام واکنش حذف روی و همچنین مشخص شدن دمای بهینه حذف این فلز توسط کانی‌های سیپولیت و کائولینیت، آزمایشات جذب در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام گردید. برای این کار ابتدا ۰/۱ گرم نمونه از هر کدام از کانی‌ها توزین گردید. سپس با ۲۰ میلی‌لیتر محلول روی ۵۰ میلی-گرم در لیتر، که قبلاً به دمای مورد نظر رسیده و pH آن بر روی عدد ۷ تنظیم شده بود، ترکیب شد و نمونه‌ها در دماهای مورد نظر بر روی شیکر به صورت رفت و برگشتی با سرعت ۱۷۵ دور در دقیقه در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه مخلوط شدند. در ادامه پس از سپری شدن زمان‌های مورد نظر، بوسیله دستگاه سانتیفریوژ با ۲۵۰۰ دور در دقیقه و در مدت زمان ۱۰ دقیقه عصاره‌ها از سوسپانسیون‌ها جدا گردیدند. عصاره‌ها پس از عبور از کاغذ صافی واتمن ۴۲، در لوله‌های فالدکون جمع‌آوری شده و غلظت روی در هر نمونه بوسیله دستگاه جذب اتمی (AA 240 Varian) اندازه‌گیری شد (۳۵).

بر افزایش جذب خواهد داشت. آن‌ها براساس ویژگی‌های ترمودینامیکی محاسبه شده، ماهیت گرماگیر و خود به خودی را برای واکنش جذب نیکل توسط سیپولیت ارائه دادند.

در سال‌های اخیر، استفاده از مواد معدنی طبیعی مانند کائولینیت، مونتوریلونیت، آپاتیت، زئولیت و سیپولیت به طور گسترده برای جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است (۲۱ و ۳۳). اگر چه تحقیقات انجام شده در مورد جذب فلزات سنگین با مواد معدنی فراوان است اما با توجه به فراوانی ذخایر این کانی‌ها در کشور، تعداد کمی از آنها در مورد جذب فلزات سنگین توسط سیپولیت و کائولینیت با خواستگاه ایرانی است. همچنین دما یکی از عواملی است که بر جذب فلزات سنگین موثر است. براساس اصول ترمودینامیکی، سرعت فعل و انفعالات شیمیایی با تغییر دما تغییر می‌کند (۲). لذا این تحقیق با هدف بررسی تأثیر دما بر سینتیک و ترمودینامیک حذف روی با کاربرد سیپولیت و کائولینیت با خواستگاه ایرانی انجام شد.

### مواد و روش‌ها

#### تهیه و ویژگی‌های کانی‌های رسی مورد مطالعه

در این مطالعه از دو کانی رسی کائولینیت و سیپولیت با اندازه ۵۳-۲۵ میکرومتر استفاده شد. کانی سیپولیت از معادن موجود در شهرستان فریمان استان خراسان رضوی و کائولینیت از لاله‌جین استان همدان تهیه شدند. برای همگن کردن مکان‌های جذب روی ذرات کائولینیت و سیپولیت، این ذرات ابتدا با یون‌های  $Ca^{2+}$  با استفاده از محلول ۰/۰۵ مولار  $CaCl_2$  اشباع شدند. سپس نمونه‌ها جهت حذف نمک‌های اضافی با آب مقطر شستشو شدند تا هدایت الکتریکی به کمتر از ۳۰ میکرو زیمنس بر متر برسد (۳). ظرفیت تبادل کانی‌ها با استفاده از استات آمونیوم در  $pH=7$  (۳۸)، حجم کل منافذ و سطح ویژه با  $N_2-BET^1$  (۸)

گرم بر دقیقه) و  $\beta$  (گرم بر میلی گرم)، ضرایب معادله ایلویچ  
 $a$  و  $b$  ثابت‌های معادله توانی می‌باشند. همچنین  $K_i$  (میلی-  
 گرم بر گرم بر مجذور دقیقه) ثابت سرعت و  $C$  (میلی گرم  
 بر گرم) عرض از مبدأ پخشیدگی درون ذره‌ای است (۷).

همچنین مقدار سرعت اولیه جذب روی در ابتدای  
 واکنش (H) در مدل سینتیکی شبه درجه دوم که بهترین  
 مدل در برازش داده‌های این پژوهش بود، از طریق حاصل-  
 ضرب ثابت سرعت معادله مرتبه دوم ( $K_2$ ) در توان دوم  
 مقدار ظرفیت جذب اندازه گیری شده ( $Q_{e,meas}$ ) از طریق  
 رابطه (۷) به دست می‌آید (۳۶).

$$H = Q_{e,meas}^2 \times K_2 \quad (7)$$

### مطالعات ترمودینامیکی

در این مرحله تغییرات میزان جذب روی با دما توسط  
 ویژگی‌های ترمودینامیکی نظیر تعیین انرژی فعال سازی،  
 تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس ( $\Delta G$ )، آنتروپی  
 ( $\Delta S$ ) و آنتالپی ( $\Delta H$ )، تفسیر شد.

### الف- تعیین انرژی فعال سازی

انرژی آزاد فعال‌سازی جهت جذب روی بر روی کانی-  
 های کائولینیت و سیپولیت با استفاده از معادله آرنوس  
 (رابطه ۸) تعیین گردید:

$$k_t = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

که در این رابطه  $E_a$  انرژی فعال سازی جذب روی  
 توسط کانی‌های کائولینیت و سیپولیت (بر حسب کیلوژول  
 بر مول)،  $R$  ثابت جهانی گازها (معادل ۸/۳۱۴ ژول بر مول  
 درجه کلوین)،  $T$  دمای واکنش بر حسب درجه کلوین و  $kt$   
 نیز ثابت سرعت واکنش در مدل‌های سینتیکی شبه درجه  
 اول یا دوم می‌باشد. با ترسیم  $\ln kt$  در برابر معکوس درجه  
 حرارت ( $1/T$ ) رابطه‌ای خطی به دست می‌آید که شیب این  
 خط ( $-E_a/R$ ) می‌باشد و به این ترتیب میزان انرژی فعال-  
 سازی جذب عناصر مورد مطالعه محاسبه گردید (رابطه ۹).

$$\ln kt = (-E_a/R)(1/T) + \ln A \quad (9)$$

مقدار روی جذب شده ( $Q_e$ ) و راندمان حذف ( $RE\%$ )  
 روی از محلول آبی توسط سیپولیت و کائولینیت از طریق  
 رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه گردید.

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

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

در این رابطه‌ها،  $Q_e$  مقدار روی جذب شده ( $mg\ g^{-1}$ )،  
 $RE$  راندمان حذف روی (%)،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت  
 اولیه و غلظت تعادلی روی در محلول ( $mg\ L^{-1}$ )،  $V$  حجم  
 محلول (L) و  $M$  جرم جاذب (g) است.

### معادلات سینتیکی

منظور بررسی سینتیک جذب روی توسط کانی‌های  
 سیپولیت و کائولینیت، از معادله‌های سینتیکی شبه درجه اول  
 (رابطه ۳)، شبه درجه دوم (رابطه ۴)، ایلویچ (رابطه ۵) و  
 پخشیدگی درون ذره‌ای (رابطه ۶) استفاده گردید.

(۳)

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

(۴)

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

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

$$q_t = K_1 t^{0.5} + C \quad (6)$$

در این معادلات  $Q_e$  و  $Q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب  
 کائولینیت و سیپولیت برای عنصر روی در شرایط تعادل و  
 زمان‌های قبل از حصول به شرایط تعادل بر حسب میلی گرم  
 بر گرم می‌باشند.  $K_1$ ،  $K_2$  و  $t$  نیز به ترتیب نشان‌دهنده ثابت  
 سرعت واکنش در معادلات مرتبه اول (بر حسب گرم بر  
 میلی گرم بر دقیقه) و مرتبه دوم (بر حسب گرم بر میلی گرم  
 بر دقیقه) و زمان تماس (دقیقه) می‌باشند.  $\alpha$  (میلی گرم بر

1- Amount of Zn adsorbed on adsorbent at equilibrium

2- Removal efficiency

جدول (۱) برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سپیولیت و کائولینیت مورد مطالعه

Table(1) Some physical and chemical characteristics of studied sepiolite and kaolinite

ویژگی‌ها	واحد	سپیولیت	کائولینیت
Properties	Unit	Sepiolite	Kaolinite
SiO <sub>2</sub>	%	53.32	44.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.87	34.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.61	1.66
MgO	%	17.13	0.00
TiO <sub>2</sub>	%	0.02	0.19
CaO	%	2.74	3.89
Na <sub>2</sub> O	%	0.02	0.05
K <sub>2</sub> O	%	0.01	0.18
LOI*	%	25.11	12.69
Total	%	99.79	97.96
CEC	cmolc kg <sup>-1</sup>	11.8	8
SSA**	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	179.9	22

\* کاهش وزن در اثر احتراق

\*\* سطح ویژه

\* Loss-on-Ignition

\*\* Specific surface area

داشتن تغییرات آنتالپی و آنتروپی و واکنش، میزان انرژی آزاد گیبس با استفاده از رابطه (۷) تعیین گردید.

### برازش داده‌های آزمایشی

برای تعیین مدل‌های سینتیکی که برازش بهتری با داده‌های آزمایش داشتند، از دو شاخص ضریب تبیین (R<sup>2</sup>) و خطای استاندارد (SE) استفاده شد. بر این اساس، هرچه مقدار ضریب تبیین به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده‌ی برازش بهتر داده‌های آزمایشی با مدل مورد استفاده است.

$$R^2 = \frac{\sum (q_{mod} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum (q_{mod} - \bar{q}_{exp})^2 + \sum (q_{mod} - q_{exp})^2} \quad (12)$$

$$SE = \left( \frac{(q_{exp} - q_{mod})^2}{n - 2} \right)^{0.5} \quad (13)$$

در این روابط  $q_{mod}$  و  $q_{exp}$  به ترتیب مقدار روی جذب شده (میلی گرم بر گرم) بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل، و  $q_{exp}$  نشان‌دهنده‌ی میانگین روی جذب شده در آزمایش می‌باشد.  $n$  نیز تعداد سری غلظتی می‌باشد. برازش مدل‌های سینتیکی در این مطالعه توسط نرم افزار Excel-Solver و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزارهای Excel صورت پذیرفت.

### ب- اندازه‌گیری ثابت‌های ترمودینامیکی

ثابت‌های ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ )، بر حسب کیلو ژول بر مول، آنتالپی ( $\Delta S$ )، بر حسب ژول بر مول درجه کلون و آنتروپی ( $\Delta H$ )، بر حسب کیلو ژول بر مول می‌باشد. فرآیند جذب روی با استفاده از معادلات ۱۰ و ۱۱ تعیین شد:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (10)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

در این روابط  $K_0$  (بر حسب لیتر بر گرم) ثابت ترمودینامیکی جذب روی توسط کانی‌های کائولینیت و سپیولیت است که از حاصل تقسیم مقدار جذب شده روی توسط جاذب‌های مورد مطالعه در شرایط تعادل ( $Q_e$ ) به غلظت تعادلی آن در محلول ( $C_e$ ) به دست می‌آید (۲۰). بر این اساس، با ترسیم  $\ln K_0$  در برابر معکوس درجه حرارت ( $1/T$ ) رابطه‌ای خطی به دست می‌آید که شیب این خط ( $-\Delta H^0/R$ ) و عرض از مبدا آن ( $\Delta S^0/R$ ) می‌باشد. به این ترتیب با جایگزینی مقدار ثابت جهانی گازها در روابط ۵ و ۶ مقادیر تغییرات آنتالپی و آنتروپی واکنش قابل اندازه‌گیری است. با

## نتایج و بحث

### تأثیر دما و زمان تماس

به طور کلی، بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب، یکی از مهم‌ترین مراحل مطالعات جذب می‌باشد که با عنوان مطالعات سینتیکی نیز شناخته می‌شود. شکل‌های ۱ تأثیر همزمان زمان تماس و دمای واکنش را بر میزان حذف روی به وسیله سپولیت و کائولینیت نشان داده است. همان‌گونه که مشاهده شد با افزایش زمان تماس، مقدار حذف روی از محلول توسط کانی سپولیت و کائولینیت در هر سه دمای مورد مطالعه ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. زیرا با افزایش زمان تماس، یون‌های روی فرصت بیشتری در اختیار داشته‌اند تا به وسیله کانی سپولیت و کائولینیت جذب شوند. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، در لحظات ابتدایی واکنش، روند جذب بسیار سریع بود. با افزایش زمان تماس، میزان حذف روی از محلول افزایش یافت و حداکثر جذب روی از محلول توسط کانی سپولیت و کائولینیت در زمان ۷۲۰ دقیقه، صورت گرفته است.

با توجه به شکل ۱ مشاهده گردید که فرآیند جذب روی از محلول توسط کانی سپولیت و کائولینیت به دو مرحله مختلف تقسیم می‌شود. در مرحله ابتدایی واکنش (۶۰ دقیقه اول) روند جذب بسیار سریع بوده و بخش عظیمی از ماده جذب شده به این کانی‌ها، در این مرحله جذب گردیده است. در مرحله دوم (۶۰ تا ۷۲۰ دقیقه) سرعت جذب روی توسط کانی‌ها کاهش یافته و این روند کاهش تا رسیدن به زمان ۷۲۰ دقیقه ادامه داشته است و پس از آن، در زمان ۷۲۰ دقیقه، میزان جذب در هر سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد به حد ثابتی رسیده که در اصطلاح به عنوان زمان تعادل واکنش در نظر گرفته شد. بر این اساس، بیشترین میزان حذف روی در زمان ۷۲۰ دقیقه رخ داده است و افزایش بیشتر زمان تماس میان جذب و آلاینده (کانی‌ها و روی)، تأثیر قابل توجهی بر جذب روی توسط این کانی‌ها نداشت. دمای واکنش نیز یکی از عوامل موثر و تعیین‌کننده در فرآیند حذف فلزات آلاینده از محلول‌های آبی می‌باشد.

نتایج نشان داد که با افزایش دما، میزان جذب روی توسط سپولیت و کائولینیت کاهش یافت؛ به طوری که حداکثر مقدار روی جذب شده توسط کانی سپولیت از ۷/۳ میلی-گرم در هر گرم کانی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ۳/۸ میلی‌گرم در هر گرم کانی در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت. در کائولینیت نیز حداکثر مقدار جذب روی از ۴/۵ میلی‌گرم در هر گرم کانی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ۲/۷ میلی‌گرم در هر گرم کانی در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت (شکل ۱).

علت افزایش میزان جذب در ابتدای واکنش و به دنبال آن کاهش سرعت جذب آلاینده‌های عناصر سنگین با گذر زمان، این است که در ابتدای واکنش که میزان جذب بیشتر است، یون‌های موجود در محلول آبی، جایگاه‌های فعال جذب بیشتری را در اختیار دارند و با گذشت زمان این جایگاه‌ها به تدریج به وسیله یون‌های فلزات آلاینده اشغال شده و این امر سبب کاستن از میزان جذب آلاینده توسط کانی مورد مطالعه می‌گردد (۶). در طی یک پژوهش آریاس و سن<sup>۱</sup> (۴)، تأثیر عوامل مختلف فیزیکی و شیمیایی مانند غلظت اولیه یون فلزی، pH محلول، مقدار جذب، زمان تماس و دما را بر جذب روی به وسیله کائولینیت مورد بررسی قرار دادند. آنها پس از بررسی آزمایشات سینتیکی نتیجه گرفتند که جذب فلز روی توسط کانی کائولینیت از یک فرآیند دو مرحله‌ای پیروی می‌کند. یک مرحله جذب سریع اولیه ( $Zn^{2+}$ ) روی سطوح خارجی کانی کائولینیت، به طوری که حداکثر جذب روی پس از ۱۰ دقیقه از آغاز واکنش صورت گرفت و به دنبال آن یک مرحله آهسته جذب که به پخشیدگی کاتیون‌های دو ظرفیتی روی به درون جذب اشاره می‌نماید. ایشان همچنین زمان تعادل واکنش را در حدود ۶۰ دقیقه گزارش نمودند. مطالعات گترا و همکاران<sup>۲</sup> (۱۸)، افزایش جذب آرسنیک توسط سپولیت را در نتیجه

1- Arias and Sen

2- Guerra et al.



آتانگانا<sup>۲</sup> (۵) نیز نشان داد که در دماهای بالاتر، جذب یون‌های دوظرفیتی سرب و روی به وسیله فرمالدهید کیتوزان به شدت کاهش می‌یابد، زیرا افزایش دما سبب افزایش حلالیت یون‌های سرب و روی در محلول شده، غلظت املاح بالا رفته و در نتیجه نیروی محرک جذب و به دنبال آن ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای دیگر زنده دل و همکاران<sup>۳</sup> (۴۱) حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی به وسیله نانو کامپوزیت جدید هیدروکسی آپاتیت/ژئولیت را بررسی و گزارش نمودند که با افزایش دما از ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد، حداکثر ظرفیت جذب فلزات مورد مطالعه کاهش یافته و این امر نشان می‌دهد که جذب یون‌های سرب و کادمیوم بر سطوح نانو کامپوزیت ایجاد شده، یک فرآیند گرمازا است.

### سینتیک جذب

سینتیک جذب در مطالعه فرآیند جذب جهت تصفیه آب از اهمیت بالایی برخوردار است، چون میزان جذب و مکانیسم جذب را می‌توان از طریق مطالعات سینتیکی تعیین کرد (۲۰). در این مطالعه برای آنالیز سینتیک جذب روی توسط سپولیت و کائولینیت از مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای استفاده شد. شکل ۲ و ۳ برازش مدل‌های سینتیکی مورد مطالعه را بر داده‌های آزمایش در دماهای مختلف نشان می‌دهد. تأثیر دما بر ویژگی‌های سینتیکی جذب روی توسط سپولیت و کائولینیت در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مقایسه مدل‌های سینتیکی مورد بررسی، معادله‌ی شبه درجه دوم ضریب همبستگی بالا ( $R^2=0/97-0/99$ ) و SE پایین‌تر نسبت به مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول ( $R^2=0/91-0/96$ )، ایلوویچ ( $R^2=0/85-0/91$ ) و پخشیدگی درون ذره‌ای ( $R^2=0/49-0/56$ ) برازش بهتری را بر داده‌های آزمایشی

افزایش زمان تماس میان کانی و یون‌های آرسنیک در محلول‌های آبی گزارش نمود.

جدول ۲ راندمان حذف روی توسط سپولیت و کائولینیت در سه دمای مورد آزمایش نشان داده است. نتایج حاکی این مطلب است که در هر دو کانی سپولیت و کائولینیت با افزایش دما، راندمان حذف روی کاهش یافت. حداکثر میزان حذف روی توسط سپولیت از ۷۲ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به ۳۹/۵ درصد در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد کاهش یافته است. همچنین حذف روی توسط کائولینیت از ۲۷/۵ درصد در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به ۴۴/۸ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد افزایش یافته است. بنابراین می‌توان بیان کرد که واکنش جذب روی بر سطوح کانی‌های سپولیت و کائولینیت، ماهیتی گرمازا دارد و این امر سبب می‌گردد تا با افزایش دما جذب روی بر سطح این کانی‌ها کاهش یابد.

حجتی و لندی<sup>۱</sup> (۲۱) سینتیک و ترمودینامیک حذف روی از یک نمونه پساب صنایع آبکاری را با استفاده از ژئولیت، مورد مطالعه قرار دادند و گزارش کردند که با افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۴۰ درجه سانتیگراد، میزان جذب روی به وسیله این کانی کاهش می‌یابد. به طوری که با افزایش دما از ۲۰ به ۴۰ درجه سانتیگراد حداکثر ظرفیت جذب روی توسط ژئولیت از ۱۷/۹ به ۱۴/۹ میلی-گرم در هر گرم کانی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، نتایج نشان داد که فرآیند جذب روی به وسیله کانی ژئولیت در اثر افزایش دمای واکنش، فرآیندی گرماده بوده و بدین ترتیب واکنش جذب روی از سطوح ژئولیت و انتقال آن به درون محلول، رخ داده است. احتمالاً کاهش جذب روی توسط کانی‌های سپولیت و کائولینیت در نتیجه افزایش دمای واکنش، حاکی از گرمازا بودن فرآیند جذب روی توسط این جاذب‌ها بود.

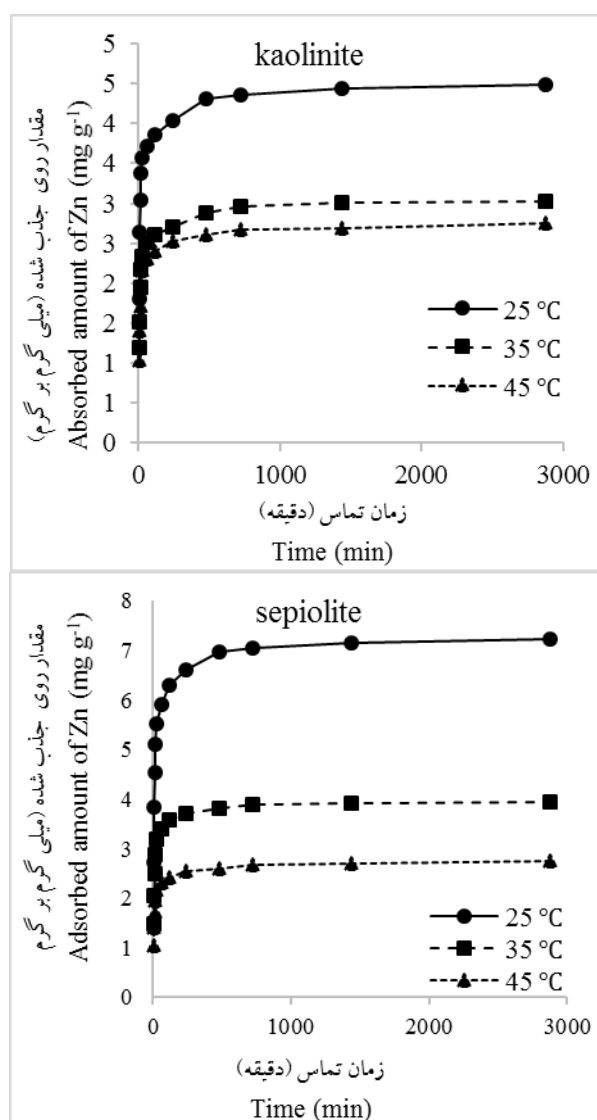
2- Atangana

3- Zendedel *et al.*

1- Hojati and Landi

حداکثر ظرفیت جذب روی (qe) برآورد شده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان داد (جدول ۳)، با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتیگراد در هر دو کانی سپیولیت و کائولینیت کاهش یافت. حداکثر ظرفیت جذب برای سپیولیت و کائولینیت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به ترتیب ۷/۰۲ و ۴/۳۲ میلی گرم بر گرم و در دمای ۴۵ سانتیگراد به ترتیب ۳/۹۱ و ۲/۶۷ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

نشان داده است و به مقادیر ظرفیت جذب روی مشاهده شده طی آزمایش نزدیک تر بوده است (شکل ۲ و ۳). از آن جهت که بزرگ بودن مقدار  $R^2$  و نزدیک بودن آن به ۱ نشانگر مناسب بودن آن مدل برای توصیف سینتیک جذب است، می توان گفت که مدل سینتیکی شبه درجه دوم، توصیف بهتری را برای فرآیند جذب روی از محلول توسط سپیولیت و کائولینیت ارائه می دهد. ویژگی های مدل های سینتیکی جذب از طریق کمی سازی نمودارهای ارائه شده در شکل ۲ و ۳ به دست آمد.



شکل (۱) تأثیر دما بر میزان جذب روی توسط سپیولیت و کائولینیت

Figure (1) Effect of temperature on the absorption amount of zinc by sepiolite and kaolinite

جدول (۲) تاثیر دما بر راندامان حذف روی توسط سپیولیت و کائولینیت

Table (2) Effect of temperature on removal efficiency of zinc by sepiolite and kaolinite

زمان (دقیقه) Time (min)	راندامان حذف (%) Removal efficiency (%)					
	سپیولیت (Sepiolite)			کائولینیت (kaolinite)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
5	27.2	17.7	14.9	18.0	11.9	10.3
10	38.2	24.8	20.5	26.4	15.1	14.1
15	45.3	29.7	25.0	30.5	19.5	17.1
20	51.1	34.0	28.9	33.8	21.7	19.4
30	55.2	37.6	31.9	35.8	23.3	21.6
60	59	38.8	34.0	37.2	25.1	23.0
120	62.9	40.3	35.9	38.6	26.0	24.0
240	65.9	42.8	37.1	40.3	27.0	25.3
480	69.8	45.8	38.1	43.2	28.7	26.1
720	70.3	47.4	38.8	43.5	29.7	26.8
1440	71.4	47.9	39.1	44.4	30.0	26.9
2880	72.2	48.4	39.5	44.8	30.2	27.5

گرم بر گرم بر دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد کاهش می-یابد و برای کائولینیت نیز از ۰/۶۵۶ میلی گرم بر گرم بر دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به ۰/۳۲۲ میلی گرم بر گرم بر دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد کاهش می یابد.

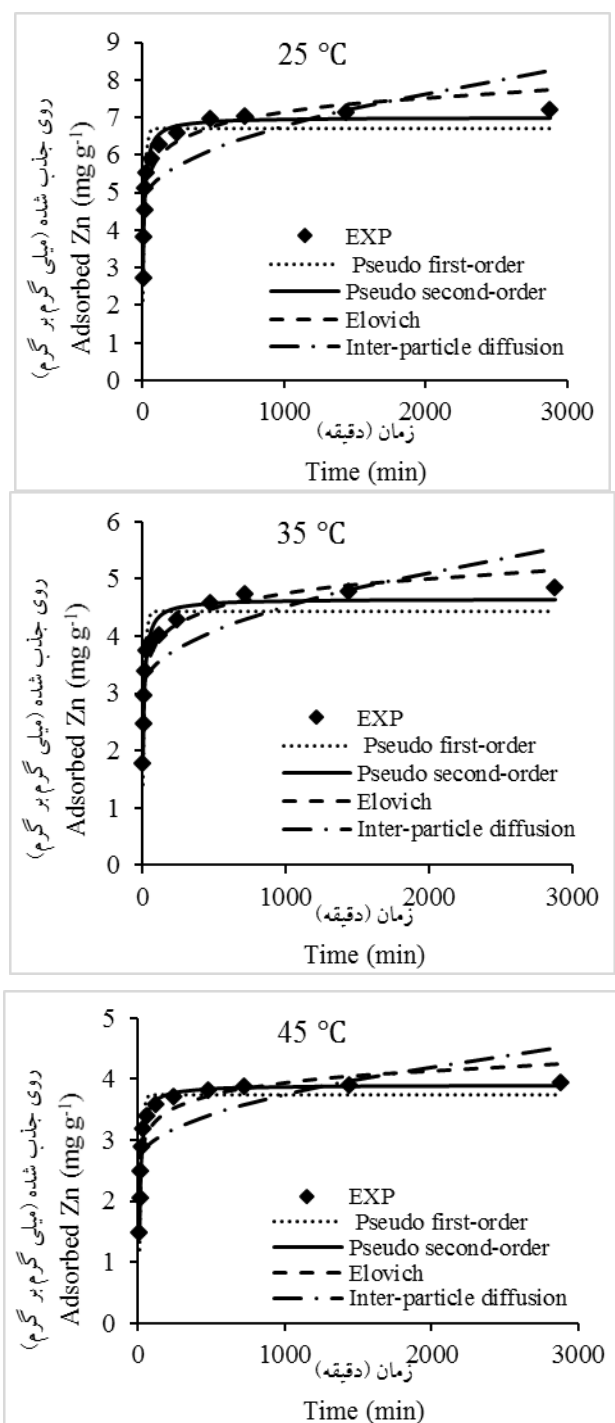
در مطالعات انجام شده توسط علوانی و همکاران<sup>۱</sup> (۳) نیز با مقایسه‌ی سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای نشان داده شده که فرآیند جذب سرب و مس توسط نانو و میکرو پالیگورسیت از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند. همچنین نیو و همکاران<sup>۲</sup> (۳۲)، پس از بررسی سینتیک فرآیند جذب یون روی به وسیله دو نوع ژئولیت مصنوعی گزارش دادند که مدل شبه مرتبه دوم، سرعت جذب روی را بهتر توصیف می کند.

ثابت  $\alpha$  مدل ایلوویچ در اثر افزایش دما برای کانی سپیولیت از ۴۱/۶۶۵ میلی گرم در گرم در دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به ۲۶/۲۳۱۱ میلی گرم در گرم در دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد افزایش یافت. همچنین مقدار ثابت  $\beta$  با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد برای جذب روی به وسیله این کانی از ۰/۵۶ به ۰/۲۹ گرم بر میلی گرم کاهش یافت. افزایش ثابت  $\alpha$  و کاهش ثابت  $\beta$ ، همزمان با افزایش دما، افزایش سرعت جذب روی را به وسیله این کانی پیش بینی می نماید. در حالی که در مورد کانی کائولینیت، با افزایش دما، ثابت‌های  $\alpha$  و  $\beta$  کاهش نشان دادند. علاوه بر این مشاهده می-شود که ضخامت لایه مرزی (C) در مدل پخشیدگی درون ذره‌ای، با افزایش دما کاهش می یابد که این امر نشان می دهد مکانیسم جذب یون‌های فلزی روی در دماهای بالاتر عمدتاً از طریق جذب سطحی روی می دهد.

بر اساس نتایج معادله درجه دوم با افزایش دما، سرعت ابتدایی واکنش جذب روی (H) برای سپیولیت از ۰/۸۴۹ میلی گرم در گرم بر دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به ۰/۴۸۰ میلی-

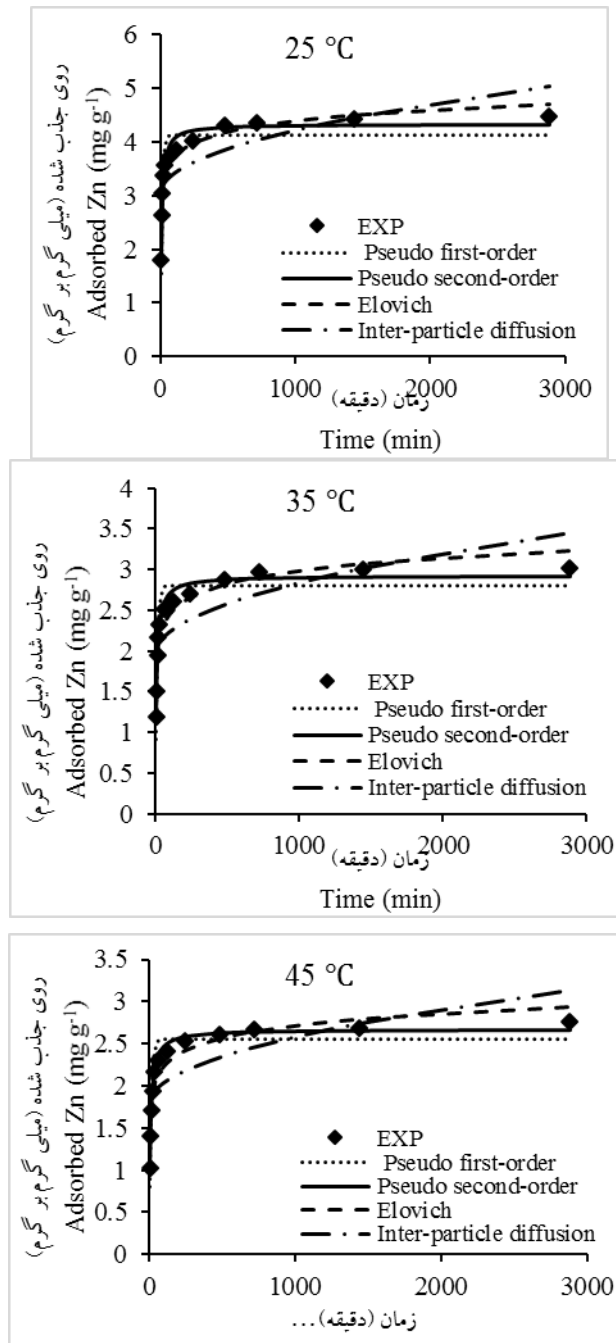
1- Alvani et al.

2- Nibou et al.



شکل (۲) مدل‌های سینتیکی جذب روی توسط سیپولیت در دماهای مختلف

Figure (2) Kinetic models for Zn adsorption by sepiolite at different temperatures



شکل (۳) مدل های سینتیکی جذب روی توسط کائولینیت در دماهای مختلف

Figure (3) Kinetic models for Zn adsorption by kaolinite at different temperatures

جدول (۳) ویژگیهای سینتیکی جذب روی از محلول‌های آبی در دماهای مختلف

Table(3) Kinetic parameters of Zn adsorption from aqueous solutions in different temperature

مدل سینتیکی (Kinetic models)	ضرایب سینتیکی (Kinetic parameters)	سپولیت (Sepiolite)			کائولینیت (kaolinite)		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
شبه درجه اول (Pseudo-first-order)	$K_1(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0.099	0.10	0.10	0.12	0.10	0.10
	$q_e(mg\ g^{-1})$	6.70	4.43	3.74	4.13	2.80	2.56
	$R^2$	0.93	0.91	0.96	0.91	0.92	0.94
	SE	0.58	0.42	0.24	0.35	0.25	0.19
شبه درجه دوم (Pseudo second-order)	$K_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
	$q_e(mg\ g^{-1})$	7.02	4.65	3.91	4.32	2.93	2.67
	$R^2$	0.99	0.97	0.99	0.97	0.98	0.99
	SE	0.22	0.23	0.10	0.18	0.12	0.08
ایلوویچ (Elovich)	$\alpha\ (mg\ g^{-1}\ min^{-1})$	665.41	659.04	2311	10350	1623	1917
	$\beta\ (g\ mg^{-1})$	0.56	0.38	0.29	0.29	0.23	0.21
	$r^2$	0.91	0.92	0.85	0.92	0.90	0.89
	SE	0.48	0.32	0.35	0.24	0.22	0.21
پخشیدگی درون ذره‌ای (Intraparticle diffusion)	$K_i\ (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0.07	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03
	$C(mg\ g^{-1})$	4.66	3.05	2.63	3.03	1.95	1.78
	$R^2$	0.56	0.59	0.49	0.55	0.57	0.54
	SE	1.47	1.02	0.77	0.82	0.61	0.55

### ترمودینامیک جذب

انرژی فعال‌سازی (Ea) یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ترمودینامیکی در واکنش‌های جذب سطحی است. این ویژگی بیانگر نوع واکنش جذب از نظر فیزیکی و یا شیمیایی بودن واکنش می‌باشد. در واکنش‌های شیمیایی، نیروهای قوی‌تری در واکنش مشارکت دارند و در این حالت جداسازی عناصر از سایت‌های تبادلی پس از جذب شدن بر سطوح کانی، دشوار می‌گردد. بدین ترتیب این واکنش‌ها برگشت‌ناپذیر بوده و دیرتر به حالت تعادل می‌رسند، در حالی که در واکنش‌های فیزیکی، نیروهای ضعیف‌تری در پیوند شرکت می‌کنند و این واکنش‌ها به سرعت به حالت تعادل می‌رسند. بزرگی انرژی فعال‌سازی جذب در واکنش‌های شیمیایی بین ۴۰ تا ۸۰ کیلو ژول بر مول است اما این ویژگی در واکنش‌های جذب

فیزیکی، مقدار کمتری (۵ تا ۴۰ کیلو ژول بر مول) به خود اختصاص می‌دهد (۳۰).

در جدول ۴، مقادیر محاسبه شده برای ویژگی‌های ترمودینامیکی فرآیند جذب روی به وسیله سپولیت و کائولینیت نشان داده شده است. بزرگی انرژی فعال‌سازی جذب برای سپولیت ۲۳/۸۱- و برای کانی کائولینیت ۹/۷۹- کیلو ژول بر مول به دست آمد. مقادیر به دست آمده نشان داد که واکنش جذب روی از محلول آبی مورد بررسی بر روی سطوح کانی‌های سپولیت و کائولینیت، یک واکنش فیزیکی و برگشت‌پذیر است. نتایج مطالعات محمود<sup>۱</sup> (۳۰) نیز نشان داد که جذب آهن بر روی نانوذرات اکسید آلومینوم براساس مقدار انرژی فعال‌سازی (۲۵/۲۹ کیلوژول بر مول) از نوع جذب فیزیکی بود. همچنین به دلیل بزرگتر بودن انرژی فعال‌سازی

کردند. معمولاً در جذب فیزیکی، قدر مطلق انرژی آزاد گیس، کوچک‌تر از مقدار آن برای جذب شیمیایی است. محدوده تغییرات  $\Delta G$  محاسبه شده برای جذب روی به-وسیله سپیولیت و کائولینیت در این مطالعه، با محدوده مقادیر  $\Delta G$  ارائه شده برای جذب فیزیکی ( $0 < \Delta G < 20$ -) (مطابقت دارد (۳۹). بنابراین احتمالاً فرآیندهای فیزیکی نقش بیشتری در جذب روی به وسیله کائولینیت و سپیولیت داشته‌اند. با استفاده از مقدار آنتالپی فرآیند جذب ( $\Delta H$ )، می‌توان مکانیسم جذب را پیش‌بینی نمود. همان‌گونه که در جدول ۴ ارائه شده است، مقدار  $\Delta H$  برای جذب روی به وسیله سپیولیت  $-0.79$  کیلوژول بر مول و برای کائولینیت  $-0.43$  کیلوژول بر مول محاسبه گردید. مقادیر منفی  $\Delta H$  به ماهیت گرمای فرآیند جذب روی به وسیله کانی‌های سپیولیت و کائولینیت اشاره دارد. نیو و همکاران (۳۲) در مطالعه‌ی خود به بررسی اثر دما بر جذب یون  $Zn^{2+}$  به وسیله دو نوع زئولیت مصنوعی پرداخته و گزارش نمودند که فرآیند جذب در دماهای پایین مطلوب‌تر بوده که به ماهیت گرمایزا و پایداری یون-های روی بر روی سطح جامد اشاره می‌کند. شریف‌پور و همکاران<sup>۳</sup> (۳۵) در مطالعه‌ای روی سینتیک و ترمودینامیک جذب روی از محلول‌های آبی توسط سپیولیت و زئولیت بیان کردند که مقدار آنتروپی برای جذب سرب منفی بود که نشان دهنده ماهیت گرمایزا بودن جذب سرب بود.

مقادیر منفی آنتروپی جذب ( $\Delta S$ ) به دست آمده برای جذب روی به وسیله سپیولیت  $-0.002$  و برای کائولینیت  $-0.001$  بود (جدول ۴) که نشان دهنده این مطلب است که جذب روی بر سطوح سپیولیت و کائولینیت واکنشی گرمایزا است. علامت منفی در تغییرات آنتروپی، نشان-دهنده‌ی کاهش بی‌نظمی در سطح جاذب نسبت به محلول است (۳۴).

برای کانی سپیولیت نسبت به مقدار آن برای کانی کائولینیت، می‌توان نتیجه گرفت که جذب سطحی روی بر سطوح سپیولیت قوی‌تر بوده است. به عبارت دیگر، کانی سپیولیت با قدرت بیشتری روی را بر سطوح خود نگهداری می‌نماید. نتایج به دست آمده در این مطالعه با نتایج حاصل از مطالعات لاول و همکاران<sup>۱</sup> (۲۹) مشابهت داشت.

تغییرات انرژی آزاد گیس ( $\Delta G$ ) از دیگر ویژگی‌های مهم ترمودینامیکی در واکنش‌های جذب سطحی است. کمتر بودن مقدار این انرژی و نزدیک بودن آن به عدد صفر، نمایانگر نزدیک بودن سیستم به حالت تعادل می‌باشد (۲۷). با توجه به مقادیر منفی به دست آمده برای تغییرات انرژی آزاد گیس، می‌توان چنین استنباط کرد که جذب روی به وسیله کانی‌های مورد مطالعه، به ماهیت خود به خودی این واکنش اشاره دارد. با توجه به جدول ۴ با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد، مقادیر  $\Delta G$  برای جذب روی به وسیله سپیولیت از ۱۵- تا ۱۳- کیلوژول بر مول و برای کائولینیت از ۱۳- تا ۱۱- کیلوژول بر مول کاهش یافت. منفی‌تر شدن مقادیر  $\Delta G$  با افزایش دما، نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر، جذب با تمایل کم‌تری صورت می‌گیرد (۴۲).

مقایسه‌ی مقادیر  $\Delta G$  نشان می‌دهد که فرآیند جذب روی به وسیله سپیولیت نسبت به جذب آن توسط کائولینیت، به حالت تعادل نزدیک‌تر بوده و تمایل کمتری برای حرکت از سطح جاذب دارد. به بیان دیگر فلز روی با نیروی بیشتری توسط سپیولیت نگهداری می‌گردد. بر این اساس، کانی سپیولیت برای جذب روی مناسب‌تر می‌باشد. شکل ۴، برازش ویژگی‌های ترمودینامیکی حاصل از فرآیند جذب روی از محلول توسط سپیولیت و کائولینیت را نشان می‌دهند.

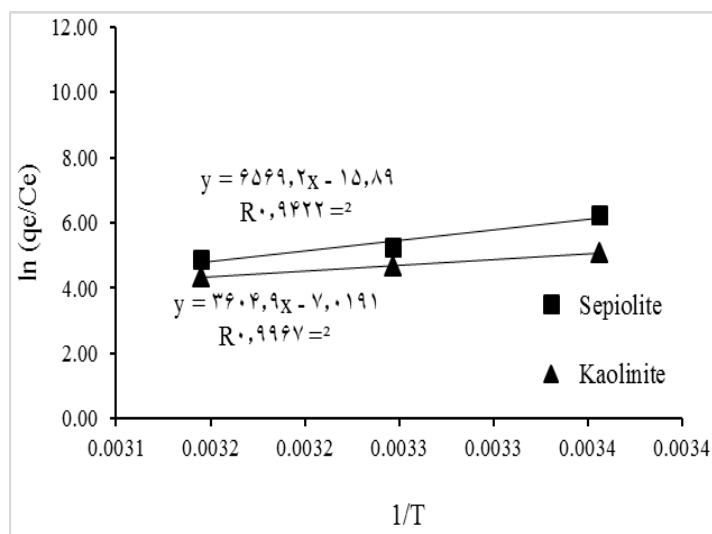
بکتاش و همکاران<sup>۲</sup> (۶) در مطالعات خود، منفی‌تر شدن مقادیر  $\Delta G$  برای جذب سرب به وسیله سپیولیت را با افزایش دما از ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش

1- Lawal *et al.*2- Bektas *et al.*3- Sharifipour *et al.*

جدول (۴) ویژگی‌های ترمودینامیکی جذب روی توسط کانی‌های سپیولیت و کائولینیت

Table(4) Thermodynamic parameters of Zn adsorption by sepiolite and kaolinite

جاذب (Adsorbent)	انرژی فعالسازی Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	آنترپی ΔH (kJ mol <sup>-1</sup> )	آنتالپی ΔS (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	انرژی آزاد گیبس ΔG (kJ mol <sup>-1</sup> )		
				25 °C	35 °C	45 °C
سپیولیت (Sepiolite)	-23.81	-0.002	-0.79	-15	-13	-13
کائولینیت (kaolinite)	-9.79	-0.001	-0.43	-13	-12	-11



شکل (۴) نمودارهای Ln(qe/ce) در مقابل معکوس درجه حرارت برای جذب روی توسط سپیولیت و کائولینیت

Figure(4) Plots of ln(qe/Ce) vs. 1/T for adsorption of Zn on sepiolite and kaolinite

ترمودینامیکی به دست آمده در این مطالعه نیز نشان داد که واکنش جذب روی بر روی سطوح سپیولیت و کائولینیت، واکنشی فیزیکی، گرمازا و خود به خودی است. بطور کلی، هر دو کانی به ویژه سپیولیت به عنوان جاذب اقتصادی و در دسترس، دارای پتانسیل برای کاربرد در تصفیه فاضلاب حاوی روی هستند.

### 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.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه رفتار جذب روی توسط سپیولیت و کائولینیت در دماهای مختلف بررسی گردید. ظرفیت جذب هر دو کانی رس با افزایش زمان تماس افزایش یافت اما افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد سبب کاهش ظرفیت جذب شد. فرآیند جذب که به خوبی توسط مدل شبه درجه دوم توصیف شد، توسط سازوکارهای جذب الکترواستاتیکی و تبادل یونی کنترل می‌شود. تعادل برای هر دو کانی سپیولیت و کائولینیت در حدود ۷۲۰ دقیقه به دست آمد. جذب هر دو کانی رس برای روی مطلوب بود اما سپیولیت نسبت به کائولینیت میل ترکیبی بهتری با روی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد داشت. بررسی ویژگی‌های



## References

1. Ali, M.R., Rashid, R.G.K., and Majid, S.R. 2019. Use of a specific type of bentonite clay for removal of halogenated organic compounds from polluted water under different operation conditions. *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 36: 11-24.
2. Alinnor, I. J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, 86: 853–857.
3. Alvani, S., Hojati, s., and Landi, A. 2019. Kinetics and isotherms of competitive adsorption of lead and copper using micro- and nanoparticles of palygorskite. *Journal of Agricultural Engineering*, 41(4): 49-65. [In Persian].
4. Arias, F., and Sen, T. K. 2009. Removal of Zinc metal ion ( $Zn^{2+}$ ) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 348: 100-108.
5. Atangana, E. 2019. Adsorption of Zn(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using Chitosan Cross-Linked Formaldehyde Adsorbent to Protect the Environment. *Journal of Polymers and the Environment*, 27: 2281-2291.
6. Bektas, N., Agim, B. A., and Kara, S. 2004. Kinetic and equilibrium studies removing lead ions from aqueous solutions by natural Sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 131(12): 115-122 .
7. Boparai, H.K., Joseph, M., and O'Carroll, D.M., 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1): 458–465.
8. Carter, D.L., Mortland, M.M., and Kemper, W.D. 1986. Specific surface. In Klute, A. (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Properties*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA. pp: 413–423.
9. Chai, W., Huang, Y., Su, S., Han, G., Liu, J., and Cao, Y. 2017. Adsorption behavior of Zn (II) onto natural minerals in wastewater. A comparative study of bentonite and kaolinite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53: 264–278.
10. Chen, M., Yang, T., Han, J., Zhang, Y., Zhao, L., Zhao, J., Li, R., Huang, Y., Gu, Z., and Wu, J. 2023. The Application of Mineral Kaolinite for Environment Decontamination: A Review. *Catalysts*, 13: 123.
11. Chen, Z., Wei, W., Ni, B. J., Chen, H. 2022. Plastic wastes derived carbon materials for green energy and sustainable environmental applications. *Environmental Functional Materials*, 1: 34-48.
12. Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D., and Morin-Crini, N. 2019. Conventional and nonconventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17: 195–213.
13. Doula, M., Ioannou, A. and Dimirkou, A. 2000. Thermodynamics of copper adsorption-desorption by Ca-Kaolinite. *Adsorption*, 6: 325-335.
14. Fan, Q. D., Shao, J., Hu, W., Wu, S., and Wang, X. k. 2008. Comparison of  $Ni^{2+}$  adsorption to bare and ACT-graft attapulgites: effect of pH, temperature and foreign ions. *Surface Science*, 602: 778-785.
15. Finocchio, E., Lodi, A., Solisio, C., Converti, A. 2010. Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: The effect of methylation process. *Chemical Engineering Journal*, 156: 264–269.
16. Garba, Z.N., Lawan, I., Zhou, W., Zhang, M., Wang, L., and Yuan, Z. 2020. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals—A review. *Science of the Total Environment*, 717: 135070.

17. Ghaemi, N., Zeresghi, S., and Heidari, S. 2017. Removal of lead ions from water using PESbased nanocomposite membrane incorporated with polyaniline modified GO nanoparticles: Performance optimization by central composite design. *Process Safety and Environmental Protection*, 111: 475–490.
18. Guerra, D.L., Batista, A.C., Correa da Costa, P.C., Viana, R.R., and C. Airoidi. 2010. Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Journal of Colloid Interface Science*, 346: 178-187.
19. Gupta, S.S., and Bhattacharyya, K.G. 2005 Interaction of Metal Ions with Clays: I. A Case Study with Pb (II). *Applied Clay Science*, 30: 199-208.
20. Hamzenejad Taghliadabad, R., Sepehr, E. Khodaverdiloo, H., Samadi, A., and Rasouli-Sadaghiani, M.H. 2020. Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arabian Journal of Geosciences*, 13: 448.
21. Hojati, S., and Landi, A. 2014. Kinetic and Thermodynamic Studies of Zinc Removal from a Metal-Plating Wastewater Using Firouzkouh Zeolite. *Journal of Environmental Studies*, 40(4): 901-912.
22. Hojati, S., and H. Khademi. 2013. Physicochemical and Mineralogical Characteristics of Sepiolite Deposits of Northeastern Iran. *Iranian Journal of Geosciences* 23 (90): 165-174. (In Persian with English abstract).
23. Hutchison, J.M., Mayer, B.K., Vega, M., Chacha, W.E., and Zilles, J.L. 2021. Making Waves: Biocatalysis and Biosorption: Opportunities and Challenges Associated with a New Protein-Based Toolbox for Water and Wastewater Treatment. *Water Research X*, 12: 100112.
24. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., and Mathew, B.B. 2014. Beeregowda, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7: 60–72.
25. Kim, J.E., Kuntz, J., Jang, A., Kim, I.S., Choi, J.Y., Phuntsho, S., and Shon, H.K. 2019. Technoeconomic assessment of fertilizer drawn forward osmosis process for greenwall plants from urban wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 127: 180–188.
26. Karim, A.M.A., Abd, A.N., and Malih, S.M. 2021. Kinetics and Thermodynamics of Zinc (II) Ion Adsorption on Flint and Attapulgitic Iraqi Clays. *International Journal of Drug Delivery Technology*, 11(3): 1-8.
27. Kılıc, M., Kırbıyık, C., Cepeliogullar, Ö., and Pütün, A. 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science*, 283: 856–862.
28. Kozera-Sucharda, B., Gworek, B., Kondzielski, I., and Chojnicki, J. 2021. The Comparison of the Efficacy of Natural and Synthetic Aluminosilicates, Including Zeolites, in Concurrent Elimination of Lead and Copper from Multi-Component Aqueous Solutions. *Processes*, 9: 812.
29. Lawal, J.A., Odebunmi, E.O., and Adekola, Fo.A. 2023. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using natural and ammonium carbonate modified kaolinite clays. *South African Journal of Chemistry*, 77: 61–73.
30. Mahmoud, M.A. 2015. Kinetics and thermodynamics of aluminum oxide nano powder as adsorbent for Fe (III) from aqueous solution. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(2): 142–149.
31. Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, J.F., and Tyagi, R.D. 2003. Cacao shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Journal of Bioresource Technology*, 90: 255-263.
32. Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M., and Trari, M. 2010. Adsorption of Zn (II) ions onto NaA and NaX zeolite: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 173: 637-646.

33. Rouhaninezhad, A.A., Hojati, S., and Masir, M.N. 2020. Adsorption of Cr (VI) onto micro- and nanoparticles of palygorskite in aqueous solutions: Effects of pH and humic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 206:111247.
34. Sari, A., Tuzen, M., and Soylak, M. 2007. Adsorption of Pb (II), and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Material*, 144: 41-46.
35. Sharifipour, F., Hojati, S., Landi, A., and Faz Cano, A. 2015. Kinetics and thermodynamics of lead adsorption from aqueous solutions onto Iranian sepiolite and zeolite. *International Journal Environmental Research*, 9: 1001–1010
36. Sharma, Y. C. 2008. Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay. *Chemical Engineering Journal*, 145: 64-68.
37. Song, N., Hursthouse, A., McLellan, I., and Wang, Z. 2021. Treatment of environmental contamination using sepiolite: current approaches and future potential. *Environmental Geochemistry Health*, 43: 2679–2697.
38. Sumner, M.E., and Miller, W.P. 1996. Cation exchange capacity, and exchange coefficients. In Sparks, D.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical Properties*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, pp: 1201–1229.
39. Weng, C.H., Tsai, C.Z., Chu, S.H., and Sharma, Y.C. 2007. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*, 54: 187-197
40. Xu, Y., Liang, X., Xu, Y., Qin, X., Huang, Q., Wang, L., and Sun, Y. 2017. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review. *Pedosphere*, 27(2): 193–204.
41. Zendehe, M., Shoshtari-Yeganeh, B., and Cruciani, G. 2016. Removal of heavy metals and bacteria from aqueous solution by novel hydroxyapatite/zeolite nanocomposite, preparation, and characterization. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13: 1915–1930.
42. Zhou, Z., Lin, S., Yue, T., and Lee, T. 2014. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Food Engineering*, 126: 133–141.
43. Zinicovscaia, I., Yushin, N., Shvetsova, M., Frontasyeva, M. 2018. Zinc removal from model solution and wastewater by *Arthrospira (Spirulina) platensis* biomass. *International Journal of Phytomedicine*, 20: 901–908.