19th Iranian Soil Science Congress
16-18 September, 2025

نوزدهمین کنگره علوم خاک ایران
۲۵ تا ۲۷ شهریور ۱۴۰۴

مدیریت جامع‌نگر و هوشمند خاک و آب
Holistic and Smart Soil and Water Management
دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران
College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran

۰۴۲۵۰-۳۲۰۳۱

بررسی ایزوترم و اثر قدرت یونی بر جذب مس از محلول آبی با استفاده از بنتونایت و سپیولایت

میثم رحیمی[1*]، ستاره نظری[2] ، قاسم رحیمی[4]

۱-دانشجوی دکترای خاکشناسی دانشگاه صنعتی اصفهان

Rahimi.M@ag.iut.ac.ir

۲- دانشجوی دکترای خاکشناسی دانشگاه صنعتی اصفهان

۴- دانشیار گروه خاکشناسی دانشگاه بوعلی سینا

چکیده

فلزات سنگین از طریق تخلیه پساب‌های صنعتی و فاضلاب‌های شهری وارد محیط می‌شوند. عنصر مس در مقادیر کم برای گیاه و انسان ضروریست ولی در غلظت‌های زیاد باعث مشکلات زیست‌محیطی می‌شود. روش‌های مختلفی برای حذف فلزات از آب‌های آلوده وجود دارد که یکی از آنها جذب با استفاده از جاذب‌های معدنی ارزان قیمت می‌باشد. در این مطالعه ترمودینامیک جذب مس از محلول‌های آبی به وسیله بنتونایت و سپیولایت در سیستم ناپیوسته (BATCH) مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های هم دمای جذب لنگمویر و فرندلیچ برای برازش داده‌ها به کار برده شدند. نتایج این پژوهش نشان داد، که بنتونایت تمایل بالاتری برای جذب مس داشت. مدل فرندلیچ برازش بهتری با داده‌های جذب نشان داد. نتایج نشان داد با افزایش قدرت یونی در محلول زمینه، میزان جذب مس در هر دو کانی کاهش یافت. با مقایسه حداکثر ظرفیت جذب رس‌ها (پارامتر A) می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش قدرت یونی این پارامتر در هر دو کانی توسط هر دو معادله کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: مس، ایزوترم، بنتونایت، سپیولایت.

مقدمه

با افزایش جمعیت و به موازات آن گسترش و توسعه صنعت در دنیای کنونی مشکل آلودگی زمین نیز جنبه جدی‌تر به خود می‌گیرد. امروزه هر چند در پرتو پیشرفت علم، امکان شناخت بیشتری نسبت به محیط طبیعی وجود دارد و می‌توان محیط زیست را از تغییر شکل و نابودی حفظ نمود، با این حال پیشرفت تکنیک و صنعت مسائل جدیدی از آلودگی‌های زیست‌محیطی را مطرح کرده است. آلودگی فلزات سنگین یکی از مشکلات عمده زیست‌محیطی است و معمولاً ناشی از فعالیت‌های صنعتی نظیر بهره‌برداری از معادن، ذوب فلزات، فرآیند تخلیه گاز، تولید انرژی و سوخت، کاربرد کود و آفت‌کش و فرآوری پسماند شهری است (عطا آبادی، ۱۳۸۸). در سال‌های اخیر با توجه به افزایش گلخانه‌ها و استفاده از کشت هیدروپونیک در تولید محصولات کشاورزی برای افزایش تولید در واحد سطح و از طرفی از بین بردن آفات و بیماری‌ها، استفاده از کود و سموم کشاورزی به شدت افزایش یافته است. آلودگی ناشی از عناصر سنگین درکودها و سموم، اثر زیان‌باری روی میزان تولید و کیفیت محصولات کشاورزی، منابع آب و سلامتی انسان دارد (تاورنچایسایت و پولپراسرت، ۲۰۰۹). بروز سرطان‌ها، سکته‌های قلبی و مغزی، افزایش، مشکلات کلیوی و ادراری، اختلالات روحی و روانی، افسردگی‌ها، اختلالات ژنتیکی، تولید نوزادان ناقص الخلقه، رفتارهای تهاجمی و خشونت آمیز، بیماری‌های روحی روانی، کاهش بهره هوشی و عدم تمرکز فکری همگی از پیامدهای آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین می‌باشند (زورینگ، ۲۰۱۰). مس، جز عناصر ضروری برای بدن موجودات زنده است. غلظت‌های بالای عنصر می‌تواند برای بدن مضر باشد (پریزلوسکی و همکاران، ۱۹۹۸).

امروزه تکنولوژی‌های مختلفی برای حذف عناصر سنگین از محیط زیست توسعه یافته‌اند (انصاری مهابادی و همکاران ، ۲۰۰۷). روش‌هایی مثل اکسیداسیون و احیاء، ترسیب، تبادل یونی، اسمز معکوس، جذب سطحی از جمله مهمترین این روش‌ها می‌باشند (باتاچاریا و همکاران ،۲۰۰۶). از بین تمام این روش‌ها، جذب سطحی، به‌ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، تاثیر بالا و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (باتاچاریا و همکاران،۲۰۰۶). در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از کانی‌های رسی به‌عنوان جاذب، برای حذف آلاینده‌ها به طور چشمگیری افزایش یافته است .دلیل این امر خواص فیزیکی و شیمیایی خاص رس ها و همچنین فراوانی، سهولت دسترسی، مقرون به صرفه بودن و سازگاری رس ها با محیط زیست میباشد. رس هایی که سطح ویژه بالا، ثبات فیزیکی و شیمیایی و خواص ساختمانی متنوعی دارند برای این منظور به کار برده میشوند (کوبیالی و همکاران، ۲۰۰۷). آلودگی محیط زیست در هر جنبه (آب، خاک، هوا و گیاه) مسئله‌ای است که اثرات زیان‌بار آن در دراز مدت مشهود خواهد شد. بنابراین می‌طلبد که متخصصین علوم مختلف برای کنترل آن برنامه‌ریزی‌های همه جانبه و گسترده‌ای را انجام دهند (بکت، ۱۹۹۳). از آنجا که خواص بنتونایت و سپیولایت با توجه به منشاء تغییر می‌کند، الزم است قابلیت بنتونایت و سپیولایت در حذف مس از محلولهای آبی مورد بررسی قرار بگیرد. بنابراین هدف این پژوهش مقایسه کارایی بنتونایت و سپیولایت برای حذف مس از محلولهای آبی در سیستم بچ با استفاده از مدلهای جذب لنگمویر، فرندلیچ، است.

مواد و روش

در این مطالعه برای بری جذب مس توسط جاذب های بنتونایت و سپیولایت از روش ناپیوسته یا تکنیک *Batch* استفاده شد و کانی های خالص سازی شده با گذشتن از الک ۰/۰۵ میلی متری عبورداده شداند شدند. با استفاده از محلول ۰/۵ مولار کلریدکلسیم، سطح رس ها در ابتدا از کاتیون کلسیم اشباع و اضافی آن با انجام مراحل پیوسته شستشو با آب مقطر، خارج گردید. برای اطمینان از شستشوی کامل و خروج کامل محلول اشباع کننده از تست نیترات نقره استفاده گردید. در نهایت نمونه های رس بعد از خشک سازی در آون (دمای ۵۰ درجه سانتیگراد)، آسیاب و دوباره از الک ۰/۰۵ میلی متری عبور داده شدند (شیخ حسنی،۱۳۹۲). جهت تهیه محلول های جذب شونده با غلظت های مورد نظر(۰، ۱۰، ۵۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم مس بر لیتر) از آماده سازی محلول مادری از جذب شونده و رقیق سازی ان استفاده شد. سپس جاذب ها وزن شدند و به ظروف سانتریفیوژ اضافه شد و یک شاهد برای هر غلظت (محلول بدون جاذب)تهیه شد و محلول های تهیه شده از جذب شونده به ظروف سانتریفیوژ حاوی رس ها اضافه شد و در این حالت سوسپانسیونی با غلظت ۱ درصد (۰/۳گرم رس در ۳۰ سی‌سی محلول) تهیه شد. سوسپانسیون‌ها با دمای ثابت در انکوباتور تا زمان رسیدن به حالت تعادل (شبه تعادل) شیک شدند ؛ زمان رسیدن به تعادل بر اساس آزمایش های سینتیک یا استاندارد های گزارش شده در منابع ۲۴ ساعت انتخاب گردید. دور شیکر ۱۷۰ دور بر دقیقه و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت چرخش ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه عمل جداسازی محلول از جاذب صورت پذیرفت. اندازه گیری غلظت باقی مانده (تعادلی) جذب شونده از محلول های جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی انجام شد. جهت بررسی اثر قدرت یونی بر میزان جذب مس، از محلول زمینه ۰/۳ مولار کلرو کلسیم استفاده شد. محاسبه مقدار جذب بر اساس تفاوت غلظت اولیه و نهایی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید:

رابطه (۱)
$$q_i = \frac{V(C_i - C_e)}{S}$$

q_i: مقدار جذب شونده به وسیله جاذب (ظرفیت جذب) (mg/g). V : حجم اولیه محلول جذب شونده (L). C_i : غلظت اولیه (mg/L). Ce : غلظت نهایی (mg/L). S : جرم جاذب مورد استفاده (g).

در نهایت، دادها توسط توسط نرم افزار *Excel* مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و با استفاده از نرم افزار *Graphpad Prism V 6.0.0* مدل های لنگمویر و فروندلیچ بر داده ها برازش داده شدند و نیز نمودارهای مربوطه و پارامترهای مدل‌ها محاسبه شده اند.

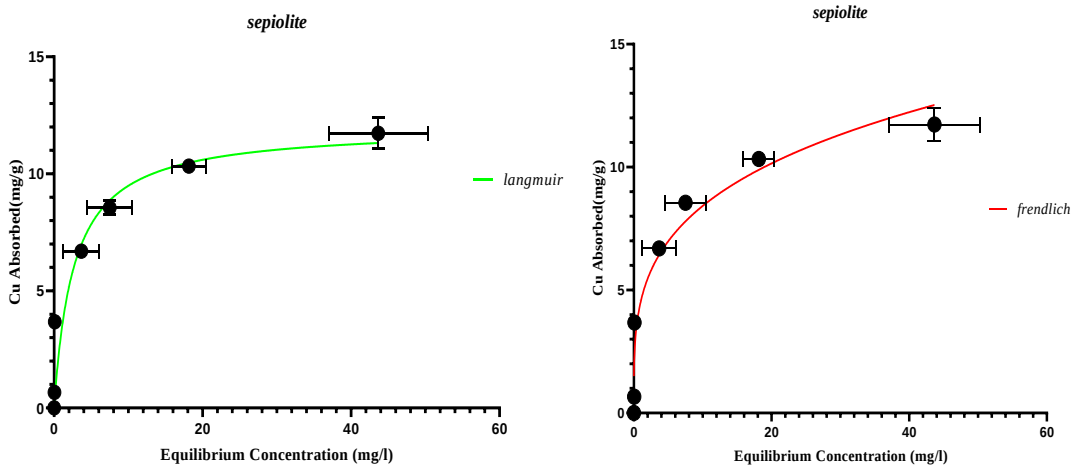
نتایج و بحث

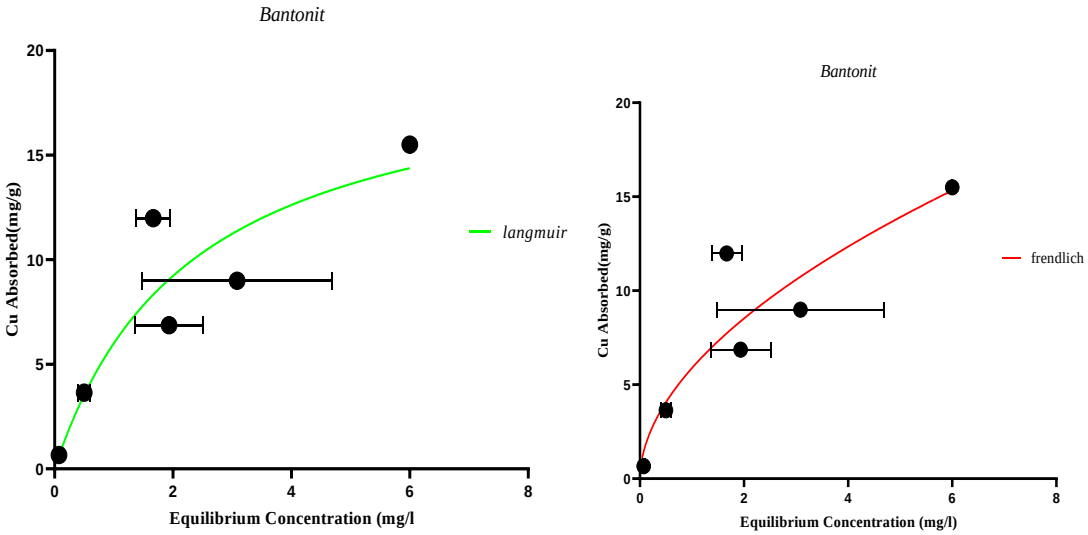
نتایج مربوط به معادله ۱ و غلظت های تعادلی مربوط به هریک از تیمارها در جدول ۱ گزارش شده است. به‌طور خلاصه نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش غلظت‌های اولیه درصد جذب به اشکال مختلف در رس‌ها کاهش یافت. در بنتونایت این کاهش کمتر از سپیولایت بود، اما میزان جذب به ازای واحد وزن جاذب افزایش یافت.

جدول۱- غلظت های تعادلی مس و مقدار جذب مس در سطح جاذب ها

تیمار (mg/L)	بنتونایت		سپیولایت	
	غلظت نهایی (mg/L)	مقدار جذب (mg/g)	غلظت نهایی (mg/L)	مقدار جذب (mg/g)
۰	۰,۰۴۳۳	-۰,۰۰۲۳	۰,۰۱۶۷	۰,۰۰۰۳
۱۰	۰,۰۷۳۳	۰,۶۴۴۷	۰,۰۵۳۳	۰,۶۶۶۷
۵۰	۰,۵۰۰۰	۳,۶۴۰۰	۰,۱۰۰۰	۳,۶۸۰۰
۸۰	۱,۹۳۳۳	۶,۸۶۶۷	۳,۶۶۶۷	۶,۶۹۳۳
۱۲۰	۳,۰۸۳۳	۸,۹۹۱۷	۷,۵۰۰۰	۸,۵۵۰۰
۱۵۰	۱,۶۶۶۷	۱۱,۹۸۳۳	۱۸,۱۶۶۷	۱۰,۳۳۳۳
۲۰۰	۶,۰۰۰۰	۱۵,۵۰۰۰	۴۳,۶۶۶۷	۱۱,۷۳۳۳

مدل های لنگمویر و فرندلیچ بر داده های جدول ۱ برازش داده شد و نمودارهای مربوطه در شکل ۱ و پارامترهای مدل‌ها استخراج و در جدول۲ ارائه شده اند. این مطالعه نشان داد که فرآیند جذب مس توسط سپیولایت با مقادیر ضریب همبستگی (R^2) در دامنه ۰/۹۱- ۰/۹۴ به ترتیب توسط مدل های لنگمویر و فرندلیچ به خوبی توصیف شده است و با توجه به جدول (۲) مدل فرندلیچ با ضریب همبستگی بالاتر نسبت به مدل لنگمویر توصیف بهتری نشان می دهد و به خوبی حداکثر ظرفیت جذب کانی را نشان می دهد و شاید به همین دلیل (وجود حالت Plateau) این مدل بهتر برازش یافته است. در مقابل، برای کانی بنتونایت مدل فرندلیخ و لنگمویر با ضریب همبستگی۰/۸۷ برازش داده شدند که نشان دادند بنتونایت هنوز به حالت واقعی حداکثر ظرفیت خود نرسیده و هنوز ظرفیت جذب از خود نشان می دهد (عدم وجود حالت Plateau). از طرفی می تواند بیانگر ظرفیت جذب بالای رس بنتونایت باشد، زیرا بنتونایت می تواند به جذب خود ادامه داده و در غلظت های بالاتری از جذب شونده به حداکثر ظرفیت جذب خود برسد که می تواند این موضوع را از نمودارها برداشت کرد (خسروی،۱۳۹۰). با مقایسه حداکثر ظرفیت جذب رس ها (پارامتر A) می توان نتیجه گرفت که کانی بنتونایت ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سپیولایت دارد که می تواند ناشی از ناپایداری ساختاری بنتونایت نسبت به سپیولایت باشد، که می‌تواند سطوح داخلی بیشتری را برای جذب مس در اثر انبساط ارائه دهد. از طرفی با مقایسه پارامترهای B مدل لنگمویر می توان نتیجه گرفت که بنتونایت تمایل بالاتری برای جذب مس نشان می‌دهد. همچنین با توجه به نمودارهای لنگمویر مربوط به این دو کانی، این قضیه اثبات شده است. و احتمالاً به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بالای بنتونایت نسبت به سپیولایت است. پارامترهایB مدل فرندلیچ نیز روند مشابهی را نشان دادند (شیخ حسینی،۱۳۹۲).





شکل ۱- مدل های برازش یافته به داده‌های هم‌دمای سپیولایت و بنتونایت (زمان تعادل ۲۴ ساعت)

جدول ۲- پارامتر های مدل های مختلف برازش داده شده به نتایج هم دما جذب مس توسط بنتونایت و سپیولایت

	بنتونایت	سپیولایت	پارامترها
مدل لنگمویر	۱۹,۹۴	۱۲,۰۰	A ($q_{max\ mg/g}$)
	۰,۴۳۰۴	۰,۳۷۷۲	B (K_L)
	۰,۸۷۴۶	۰,۹۱۰۷	R^2
	۱,۹۹۷	۱,۳۴۸	Standard error
مدل فرندلیخ	۵,۸۸۵	۴,۵۲۸	A ($K_{f\ mg/g}$)
	۰,۵۳۴۳	۰,۲۶۹۴	B (N)
	۰,۸۷۳۵	۰,۹۴۰۷	R^2
	۲,۰۰۵	۱,۰۹۸	Standard error

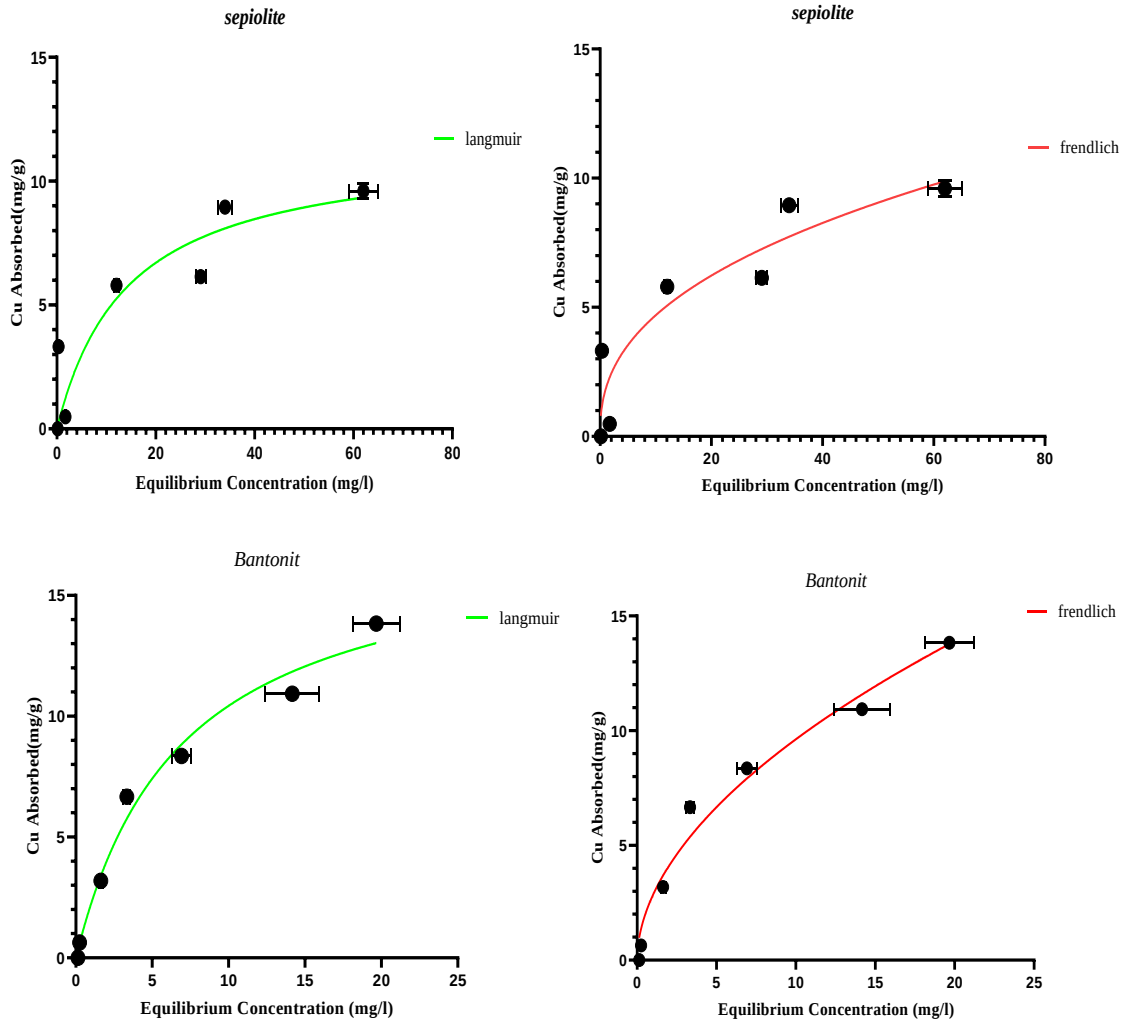
اثر قدرت یونی

در جدول ۱ نتایج مربوط به معادله ۱ و غلظت های تعادلی مربوط به هریک از تیمارها گزارش شده است. به طور خلاصه نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش غلظت‌های اولیه درصد جذب به اشکال مختلف در رس‌ها کاهش یافت. در بنتونایت این کاهش کمتر از سپیولایت بود، اما میزان جذب به ازای واحد وزن جاذب افزایش یافتد.

جدول ۳- غلظت های تعادلی مس و مقدار جذب مس در سطح جاذب ها

تیمار (mg/L)	بنتونایت		سپیولایت	
	غلظت نهایی (mg/L)	مقدار جذب (mg/g)	غلظت نهایی (mg/L)	مقدار جذب (mg/g)
۰	۰,۱۳۳۳	۰,۰۰۱۷	۰,۱۳۰۰	۰,۰۰۲۰
۱۰	۰,۲۴۶۷	۰,۶۳۷۳	۱,۷۳۳۳	۰,۴۸۸۷
۵۰	۱,۶۳۳	۳,۱۸۶۷	۰,۳۳۳۳	۳,۳۱۶۷
۸۰	۳,۳۳۳۳	۶,۶۶۶۷	۱۲,۰۶۶۷	۵,۷۹۳۳
۱۲۰	۶,۶۱۹۷	۸,۳۵۸۳	۲۹,۰۸۳۳	۶,۱۴۱۷
۱۵۰	۱۴,۱۶۶۷	۱۰,۹۳۳۳	۳۴,۰۰۰۰	۸,۹۵۰۰
۲۰۰	۱۹,۶۶۶۷	۱۳,۸۳۳۳	۶۲,۰۰۰۰	۹,۶۰۰۰

مدل های لنگمویر و فروندلیچ برای داده های جدول ۳ برازش داده شـد و نمودارهای مربوطه در شـکل ۲ و پارامترهای مدل‌ها ا ستخراج در جدول۴ ارائه شد. بر ا ساس این آزمایش م شخص شد که با افزایش قدرت یونی در محلول زمینه میزان جذب مس در هر دو کانی کاهش یافت و این میزان کاهش نا شی از رقابت بی‌شتر کاتیون کلسیم برای جذب در سطح رس ها بود که مس را از سطوح جاذب دور می‌کند. فرآیند جذب مس تو سط سپیولایت با مقادیر ضریب همب ستگی (R^2) در دامنه ۰/۰-۸۶/۸۴ به ترتیب تو سط مدل های لنگمویر و فرندلیچ به خوبی تو صیف شده ا ست و با توجه به جدول ۴ مدل فرندلیخ با ضـریب همبسـتگی بالاتر نسـبت به مدل لنگمویر توصـیف بهتری نشـان داد. مدل های فرندلیخ و لنگمویر با ضـریب همبسـتگی۰/۹۷-۰/۹۸ را برای کانی بنتونایت نشـان دادند و مدل ها نمایانگر این هسـتند که بنتونایت هنوز به حالت واقعی حداکثر ظرفیت خود نرسـیده و هنوز ظرفیت جذب از خود نشـان می دهد. از طرفی می تواند بیانگر ظرفیت جذب بالای رس بنتونایت باشـد، زیرا بنتونایت می تواند به جذب خود ادامه داده و در غلظت های بالاتری از جذب شـونده به حداکثر ظرفیت جذب خود برسد . با مقایسه حداکثر ظرفیت جذب در رس ها (پارامتر A) می توان نتیجه گرفت که با افزایش قدرت یونی این پارامتر در هر دو کانی توسط هر دو معادله مقدار کمتری را نشان دادند (خسروی،۱۳۹۰).



شکل ۲- مدل های برازش یافته به داده های هم‌دمای سپیولایت و بنتونایت (زمان تعادل ۲۴ ساعت)

جدول ۴- پارامتر های مدل های مختلف برازش داده شده به نتایج هم دما جذب مس توسط بنتونایت و سپیولایت

پارامترها	سپیولایت	بنتونایت
	مدل لنگمویر	
A ($q_{max\ mg/g}$)	۱۱,۴۹	۱۷,۵۵
B (K_L)	۰,۰۶۹۹۷	۰,۱۴۶۴
R^2	۰,۸۴۴۳	۰,۹۸۳۴
Standard error	۱,۴۶۲	۰,۶۵۵۳
	مدل فرندلیخ	
A ($K_{f\ mg/g}$)	۱,۸۳۲	۲,۸۳۹
B (N)	۰,۴۰۸۳	۰,۵۳۰۲
R^2	۰,۸۶۲۹	۰,۹۷۵۵
Standard error	۱,۳۷۱	۰,۷۹۷۱

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که بنتونایت تمایل بالاتری برای جذب مس داشت. مدل فرندلیخ برازش بهتری با داده های جذب داشت. بر اساس نتایج، با افزایش قدرت یونی در محلول زمینه، میزان جذب مس در هر دو کانی کاهش یافت. با مقایسه حداکثر ظرفیت جذب رس ها (پارامتر A) می توان نتیجه گرفت که با افزایش قدرت یونی، این پارامتر در هر دو کانی توسط هر دو معادله مقدار کمتری را نشان داد. با توجه به حضور فلزات سنگین در آب های آلوده و اهمیت حذف آن ها، استفاده از سپیولایت و بنتونات، ارزان و قابل دسترس بوده و می‌توانند در حذف فلزات سنگین به ویژه مس از منابع آب های صنعتی آلوده مؤثر باشند.

منابع

خسروی،پ.(۱۳۹۰). معادلات سینتیکی و ترمودینامیکی جذب روی و مس بوسیله‌ی پالیگورسکیت و سپیولایت. پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی و حاصلخیزی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

شیخ حسینی، ا. (۱۳۹۲). برهمکنش نیکل و کانی‌های پالیگورسکیت، سپیولایت و کلسیت در حضور برخی لیگاندهای آلی. رساله دکترای خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

عطاآبادی، میترا. هودچی، مهران و نجفی، پیام. (۱۳۸۸). " زیست‌ردیابی فلزات سنگین به وسیله گیاهان رویش یافته در منطقه صنعتی اصفهان". محیط شناسی سال سی و پنجم شماره ۵۲ ، صفحه ۸۳-۹۲.

Ansari Mahabadi, A., Hajabbasi, M.A., Khademi, H. and H. Kazemian. (2007). Soil Cadmium Stabilization using an Iranian natural zeolite. Geoderma, 137: 388-39

Beckett, M. J. & . 1993. Land Contamination In Contaminated Land: Problems And Solution. Blacki Academic And Professional Glasgow, 5.

Bhattacharya, A. K., Mandal, S.N. and S. K. Das. (2006). Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. Chemical Engineering Journal, 123: 43-51.

Kubilay, S., Gürkan, R., Savran, A. and T. Sahan. 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. Adsorption, 13: 41–51.

Przyslawski, J., Boleslawska, I ,.Duda, G., Maruszewska, M. & Gertig, H. (1998). Use Of Sanitary Index Of Diet To Estimate Potential Risk Of Heavy Metals Occurring In Daylong Food Rations Of Different Groups Of Population. Bromatologia I Chemia Toksykologiczna, 31, 135.

Thawornchaisit, U., Polprasert, C. (2009). "Evaluation Of Phosphate Fertilizers For The Stabilization Of Cadmium In Highly Contaminated Soils". Hazardous Materials 165: 1109–1113.

Investigation of isotherm and effect of ionic strength on copper adsorption from aqueous solution using bentonite and sepiolite

Meisam Rahimi[1]*, Setareh Nazari[2], Ghasem Rahimi[3],

1-PhD. Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan Iran
E-mail: rahimi.m@ag.iut.ac.ir
2-PhD. Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
4- Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamadan, Iran

Abstract
Heavy metals enter the environment through the discharge of industrial wastewater and municipal sewage. Copper metal is considered an essential element of life in small amounts, but in high concentrations it causes environmental problems. There are various methods for removing metals from contaminated water sources, one of which is adsorption using inexpensive mineral adsorbents. In this study, the thermodynamics of copper adsorption from aqueous solutions by bentonite and sepiolite in a batch system (BATCH) was investigated. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were used to fit the data. The results of this study showed that bentonite shows a higher tendency to adsorb copper. The Freundlich model has a better fit with the adsorption data. The results showed that with increasing ionic strength in the substrate solution, the amount of copper adsorption in both minerals decreased. By comparing the maximum adsorption capacity of clays (parameter A), it can be concluded that with increasing ionic strength, this parameter in both minerals decreases by both equations.
Keywords: Copper, isotherm, bentonite, sepiolite.