

## *Potential of Acid Modified Zeolite for Cadmium Adsorption in Aqueous Environment*

Afshin Maleki

Environmental Health Research Center, Department of Environmental Health, Faculty of Public Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

(Received February 25, 2011 ; Accepted December 11, 2011)

### *Abstract*

**Background and purpose:** Natural zeolites are widely used for the purification of water and wastewater. Nevertheless the selectivity of clinoptilolite (a common zeolite mineral) for cadmium is known to be particularly low. In order to enhance the zeolites' sorption capacity for cadmium, we treated natural clinoptilolite with sulfuric acid solutions and investigated the sorption of cadmium to acid-modified clinoptilolite by a series of batch experiments.

**Materials and methods:** The batch method has been employed using metal concentrations in solution ranged from 25 to 100 mg/l and adsorbent ranged from 0.2 to 1.8 g/l. The influence of acid concentration, contact time, solution pH, adsorbent particle size, initial cadmium concentration and adsorbent mass has been studied.

**Results:** It was found that the acid modified clinoptilolite exhibits higher adsorption to cadmium than unmodified clinoptilolite and adsorption of the cadmium is influenced by several parameters such as cadmium initial concentration, adsorbent dosage and solution pH. Maximum absorption efficiency was achieved at pH of 6. Meanwhile maximum absorption efficiency of acid modified clinoptilolite in cadmium removal shows improvement due to 1 molar sulfuric acid. The equilibrium adsorbed amount also increased with the initial concentration of the metal ions, as expected. Adsorption capacities of the acid- modified clinoptilolite for cadmium increased as the particle size decreased down to 0.5 mm in diameter, but no difference was observed for a diameter less than 1.5 mm.

**Conclusion:** The best results in terms of efficiency are obtained for the clinoptilolite modification with 1 molar sulfuric acid and it was more favorable than natural clinoptilolite in removing cadmium and thus was a better adsorbent as low-cost alternatives in wastewater treatment for cadmium removal.

**Key words:** Adsorption, clinoptilolite, adsorption isotherm, cadmium

J Mazand Univ Med Sci 2012; 22(86): 75-84 (Persian).

# بررسی توانایی زئولیت اصلاح شده با اسید برای جذب کادمیم در محیط آبی

افشین ملکی

## چکیده

**سابقه و هدف:** زئولیت به دلیل خصوصیات جذبی بسیار خوب به طور گسترده‌ای در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود. با این وجود ظرفیت جذب کلینوپتیلولایت (معمول‌ترین فرم زئولیت) برای کادمیم نسبتاً پایین است. بنابراین به منظور افزایش ظرفیت جذبی کلینوپتیلولایت خام توسط اسید سولفوریک اصلاح و جذب کادمیم با کلینوپتیلولایت اصلاح شده با انجام آزمایشات منقطع بررسی شد.

**مواد و روش‌ها:** غلظت کادمیم در این بررسی بین ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار جاذب نیز بین ۰/۲ تا ۱/۸ گرم در نظر گرفته شد. همچنین تأثیر غلظت اسید، زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه کادمیم و مقدار و اندازه جاذب بر روی فرایند جذب بررسی شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که کلینوپتیلولایت اصلاح شده تمایل بیشتری به جذب کادمیم در مقایسه با کلینوپتیلولایت اصلاح نشده دارد و در ضمن جذب متأثر از عواملی چون غلظت اولیه کادمیم، مقدار جاذب و pH محیط مایبی است. حداکثر جذب کادمیم در pH حدود ۶ حاصل شد. ضمناً حداکثر ظرفیت جذب در جاذب اصلاح شده با اسید ۱ مولار مشاهده شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت مقدار کادمیم جذب شده با افزایش مقدار کادمیم، افزایش یافت. از بین سه مدل ایزوترم مورد بررسی شامل مدل لانگمیر، فروندلیچ و دوینین-رادشکوویچ، دو مدل لانگمیر و فروندلیچ جذب کادمیم بر روی جاذب‌ها را بخوبی توصیف نمودند. متوسط انرژی آزاد جذب (۱۵/۸ کیلو ژول بر مول) نشان‌دهنده مکانیسم جذب شیمیایی کادمیم بر روی جاذب است. ظرفیت جذب کادمیم توسط کلینوپتیلولایت اصلاح شده با کاهش اندازه ذرات کلینوپتیلولایت به حدود ۰/۵ میلی‌متر افزایش یافت، با این حال از قطر ۱/۵ میلی‌متر کمتر اختلاف قابل توجهی در ظرفیت جذب مشاهده نشد.

**استنتاج:** بهترین نتیجه با توجه به راندمان جذب برای کلینوپتیلولایت اصلاح شده با اسید سولفوریک ۱ مولار به دست آمد به طوری که خیلی مطلوب‌تر از کلینوپتیلولایت خام در جذب کادمیم بود؛ بنابراین می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب و ارزان برای حذف کادمیم در تصفیه فاضلاب مطرح باشد.

**واژه‌های کلیدی:** زئولیت، جذب، کلینوپتیلولایت، ایزوترم جذب، کادمیم

## مقدمه

مختلف، میزان ورود آن‌ها به هوا، آب، خاک رو به افزایش است. فلزات سنگین به دلیل خاصیت ابقایی و تجمع‌پذیری در بافت‌های زنده، سمیت و مداخله در

آلودگی محیط‌زیست به فلزات سنگین از مسائل مهم زیست محیطی می‌باشد که متأسفانه به دلیل ورود بی‌رویه و کنترل‌نشده انواع فاضلاب و پسماندهای صنعتی

E-mail: maleki43@yahoo.com

**مؤلف مسئول:** افشین ملکی - سنج: بلوار پاسداران، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان  
مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت عمومی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان  
تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۹۰/۴/۲۸ تاریخ تصویب: ۹۰/۹/۲۰

زنجیره غذایی می‌تواند از طریق اکوسیستم‌های مختلف به جانداران و نهایتاً به انسان انتقال یافته، سبب آثار سوء بر سلامت انسان‌ها و محیط زیست شود. لذا ورود این گونه ترکیبات به محیط زیست شرایطی را به وجود آورده که همواره تهدیدی برای سلامتی انسان‌ها به شمار می‌رود (۱). در بین انواع فلزات سنگین کادمیم یکی از عناصر سمی زیست محیطی است که در صنایع مختلفی چون آبکاری، پلاستیک سازی، باتری سازی، الکتریکی، ارتباطات، رنگرزی، کودسازی و آلیاژ سازی کاربرد دارد و عوارض سوء بهداشتی آن مانند آسیب به کلیه و ریه، انواع سرطان، افزایش فشار خون و کم خونی در انسان به اثبات رسیده است. لذا ورود آن به بدن از طریق آب، هوا و غذا سبب بروز اختلال در فعالیت‌های طبیعی بدن می‌گردد، بنابراین از اهمیت اکولوژیک و بیولوژیکی زیادی برخوردار است (۵-۲).

به منظور جداسازی فلزات سنگین از آب یا فاضلاب روش‌های متفاوتی وجود دارد که می‌توان به ترسیب شیمیایی، فرایندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال، تبادل یون و جذب سطحی اشاره کرد (۱،۶). هر یک از این روش‌ها دارای محاسن و نیز محدودیت‌هایی مانند عدم صرفه اقتصادی و عدم کارایی بالا در مقادیر بسیار اندک آلاینده هستند.

امروزه مطالعات گسترده‌ای در راستای استفاده از انواع جاذب‌ها به دلیل خاصیت جذب سطحی و خاصیت تبادل یونی آن‌ها در حال انجام است. مزایایی نظیر ارزان، امکان دسترسی بالا، جذب سریع و ظرفیت بالای جذب، قابلیت احیاء و استفاده مجدد سبب شده است که کاربرد جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین توسعه پیدا نماید. یکی از جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر مطالعات زیادی روی آن صورت گرفته است ژئولیت‌ها بوده که جزء خانواده آلومینوسیلیکات‌های هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با ساختاری کریستالین و فرمول شیمیایی عمومی  $M_{a/n} (AlO_2)_x (SiO_2)_y \cdot w H_2O$  می‌باشند و به دو

صورت طبیعی و مصنوعی وجود دارد (۸،۷). این ترکیبات دارای ساختار چهار وجهی (چهار اتم اکسیژن حول یک اتم سیلیسیم) هستند که در آن حفره‌ها و کانال‌هایی با ابعاد ۱۰-۳ آنگستروم وجود دارد. در داخل این حفره‌ها به میزان ۲۰-۱۰ درصد آب وجود دارد. وجود این ساختمان در ژئولیت به آن‌ها اجازه می‌دهد تبادل کاتیونی را با ظرفیت بین  $2/16-4/73$  meq/g داشته باشند (۹،۱۰). ابعاد حفرات و کانال‌های هر ژئولیت از مشخصه‌های آن می‌باشد که باعث ایجاد پدیده جذب گزینشی یعنی جذب یک یون یا مولکول خاص در حضور گونه‌های دیگر می‌شود. بنابراین به دلیل ساختار ویژه فضایی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، پایداری شیمیایی، حرارتی و فیزیکی، قیمت پایین، عدم نیاز به بازیافت، توزیع فراوان آن در جهان مورد توجه زیادی قرار گرفته است (۱۳-۱۱). این جاذب علاوه بر خاصیت جذبی از خاصیت تبادل یونی کاتالیستی نیز برخوردار است (۱۰،۱۴). پدیده تبادل یونی که یکی از ویژگی‌های ژئولیت‌ها است بدون تغییر ساختاری میسر می‌شود؛ زیرا اسکلت ساختاری ژئولیت‌ها شامل کانال‌ها و حفره‌هایی است که کاتیون‌ها و مولکول‌های آب در آن‌ها جای می‌گیرند و تحرک این کاتیون‌ها هیچ گونه تغییری را در شبکه ساختاری آن به وجود نمی‌آورد (۱۵،۱۶). ویژگی‌های فوق سبب شده که ژئولیت‌ها به عنوان جاذب مطلوبی برای حذف انواع فلزات سنگین مطرح شوند. به طوری که Panuccio در سال ۲۰۰۹ از ژئولیت برای حذف کادمیم در غلظت کم از محیط مایه استفاده نمود و نتایج قابل قبولی به دست آورد (۱۷). در مطالعه‌ای دیگر Wingenfelder و همکاران از ژئولیت طبیعی اسلوواکی و فرم اصلاح شده آن برای حذف کادمیم استفاده کرد و مشاهده نمود که ژئولیت طبیعی تمایل اندکی برای جذب کادمیم و تمایل بالا برای جذب سایر فلزات از جمله سرب را دارد در صورتی که پس از انجام عملیات اصلاح ژئولیت، تمایل آن برای جذب کادمیم بطور قابل توجهی افزایش

یافت (۱۸). بنابراین به منظور افزایش قابلیت جذب، ایجاد خواص جدید یا بهبود برخی خواص ژئولیت‌ها عمل فعال‌سازی و اصلاح آن‌ها به روش‌های مختلف تحت بررسی است (۱۹، ۱۵). به طوری که Panneerselvam و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با اصلاح شیمیایی ژئولیت توسط اسید فسفریک، ظرفیت جذب آنرا برای فلز مس افزایش دادند (۲۰). در مطالعه دیگر Vasylechko نیز با اصلاح ژئولیت کلبوپتیلولایت توسط اسید کلریدریک و استفاده از آن برای جذب کادمیم مشاهده کرد که ظرفیت جذب بستگی به ماهیت و غلظت اسید به کار رفته برای اصلاح دارد (۲۱).

بنابراین اصلاح شیمیایی ژئولیت با اسید از عمده فرایندهایی است که امروزه برای افزایش خواص جذبی ژئولیت‌ها استفاده می‌شود. در نتیجه این فرایند، یون هیدروژن جانشین یون‌های تعویض‌پذیر می‌شود. شکل‌گیری این تغییرات منجر به ایجاد ساختاری متخلخل با سطح ویژه بسیار بالا و در نهایت قابلیت جذب بیشتر می‌شود (۱۹). از آنجایی که هر نوع ژئولیت رفتار متفاوتی را طی عمل اصلاح نشان می‌دهد ضروری است ضمن مطالعه عوامل مؤثر، شرایط بهینه برای رسیدن به بهترین خواص جذبی آنها با توجه به مسائل اقتصادی فراهم آید. بنابراین هدف این مطالعه، در مرحله اول فعال‌سازی یک نوع ژئولیت طبیعی رایج و سپس ارزیابی تغییرات حاصل بر پایه حذف کادمیم به عنوان یک آلوده‌کننده مهم در محیط زیست است که به دلیل خواص سمی و مخاطره آمیز برای انسان مورد توجه می‌باشد.

بنابراین اصلاح شیمیایی ژئولیت با اسید از عمده فرایندهایی است که امروزه برای افزایش خواص جذبی ژئولیت‌ها استفاده می‌شود. در نتیجه این فرایند، یون هیدروژن جانشین یون‌های تعویض‌پذیر می‌شود. شکل‌گیری این تغییرات منجر به ایجاد ساختاری متخلخل با سطح ویژه بسیار بالا و در نهایت قابلیت جذب بیشتر می‌شود (۱۹). از آنجایی که هر نوع ژئولیت رفتار متفاوتی را طی عمل اصلاح نشان می‌دهد ضروری است ضمن مطالعه عوامل مؤثر، شرایط بهینه برای رسیدن به بهترین خواص جذبی آنها با توجه به مسائل اقتصادی فراهم آید. بنابراین هدف این مطالعه، در مرحله اول فعال‌سازی یک نوع ژئولیت طبیعی رایج و سپس ارزیابی تغییرات حاصل بر پایه حذف کادمیم به عنوان یک آلوده‌کننده مهم در محیط زیست است که به دلیل خواص سمی و مخاطره آمیز برای انسان مورد توجه می‌باشد.

جهت اصلاح شیمیایی ژئولیت مقدار ۱۰ گرم ژئولیت به ظروف پلی‌اتیلنی اضافه شد و به ترتیب به هر ظرف مقادیری از اسید (با نسبت جرم به حجم یک به ده) با غلظت‌های مولی متفاوت اضافه و اصلاح انجام شد. سپس فاز جامد توسط فیلترهای میلی‌پور و واتمن جداسازی و توسط آب مقطر شستشو داده شد (شستشو تا زمانی که pH زه آب شستشو به ۷ برسد ادامه یافت). بعد از اتمام شستشو ژئولیت حاصل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد و در داخل دسیکاتور نگهداری گردید. به منظور تعیین خصوصیت ژئولیت‌های اصلاح شده از روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF)<sup>۱</sup> (Philips PW2404) استفاده و اجزاء آن مشخص گردید. نتایج ترکیب شیمیایی ژئولیت خام و اصلاح شده در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

آزمایشات جذب در یک سیستم ناپوسته با نمونه‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر محتوی کادمیم با غلظت ۲۵ الی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام گرفت. فرایند

این تحقیق یک مطالعه بنیادی است که به صورت پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شده است. برای تهیه نمونه‌های حاوی کادمیم از محلول استوک کادمیم

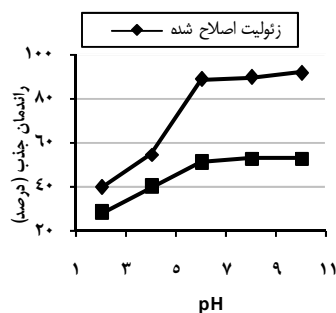
## مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه بنیادی است که به صورت پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شده است. برای تهیه نمونه‌های حاوی کادمیم از محلول استوک کادمیم

1. X-ray Fluorescence

## یافته ها

اثر غلظت یون هیدروژن بر روی جذب کادمیم توسط زئولیت در نمودار شماره ۱ نمایش داده شده است. همان گونه که مشخص است صرف نظر از نوع زئولیت (اصلاح نشده و اصلاح شده) راندمان جذب در pH اسیدی پایین تر است و مشاهده گردید که درصد جذب ماده کادمیم با افزایش pH افزایش یافت، به طوری که با تغییر pH از ۲ به ۱۰، جذب کادمیم توسط جاذب اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب از ۲۸ به ۴۹ و از ۴۰ به ۹۰ افزایش یافته است.



نمودار شماره ۱: اثر pH محیط مایع بر راندمان جذب کادمیم (زمان فرایند ۱۲۰ دقیقه، غلظت کادمیم ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)

در این مطالعه از اسید سولفوریک برای اصلاح زئولیت استفاده شده است. از آنجایی که غلظت اسید می تواند در فرایند اصلاح مؤثر باشد، زئولیت در معرض غلظت های مختلف اسید قرار گرفت. نتایج آزمایش XRF نیز نشان داد (جدول شماره ۱) که زئولیت خام تحت تأثیر اسید قرار گرفته، دچار تغییر شده است و این تغییر باعث تغییر در میزان جذب کادمیم شده است. به طوری که از نمودار شماره ۲ مشخص است زئولیت های اصلاح شده با اسید با غلظت یک مول کارایی بالاتری از سایر غلظت ها نشان داد و در مجموع زئولیت اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده از راندمان بالاتری برای جذب کادمیم برخوردار بود.

در خصوص اثر مقدار جاذب بر میزان جذب

جذب به منظور تعیین pH بهینه، اثر غلظت کادمیم، تعیین ضرایب سنتتیک جذب و ثابت های ایزوترم انجام گردید. در هر مورد ظرفیت جذب طبق معادله زیر

$$Q_t = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (23)$$

که  $Q_t$  عبارتست از مقدار کادمیم جذب شده در واحد جرم جاذب،  $C_i$  عبارتست از غلظت اولیه کادمیم،  $C_f$  عبارتست از غلظت ثانویه کادمیم در زمان  $t$ ،  $V$  عبارتست از حجم محلول و  $m$  جرم جاذب است.

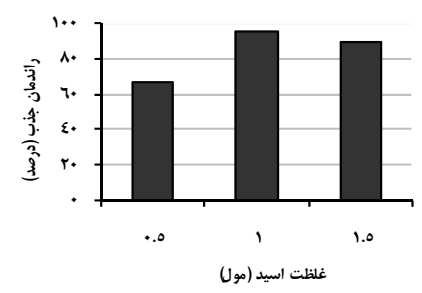
جدول شماره ۱: ترکیب شیمیایی زئولیت خام و اصلاح شده

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	فرمول شیمیایی	نوع زئولیت	اصلاح شده
اکسید سیلیسیم	Si O <sub>2</sub>	خام	۶۶/۵
اکسید آلومینوم	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	اصلاح شده	۹/۲
اکسید تیتانیوم	Ti O <sub>2</sub>	اصلاح شده	۰/۱۸
اکسید آهن	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	اصلاح شده	۱/۱۵
اکسید کلسیم	Ca O	اصلاح شده	۲/۱
اکسید منیزیم	Mg O	اصلاح شده	۰/۴۹
اکسید پتاسیم	K <sub>2</sub> O	اصلاح شده	۲/۳
اکسید سدیم	Na <sub>2</sub> O	اصلاح شده	۰/۷۵
اکسید فسفر پنج ظرفیتی	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	اصلاح شده	۰/۰۱
افت ناشی از احتراق	L.O.I.	اصلاح شده	۱۶

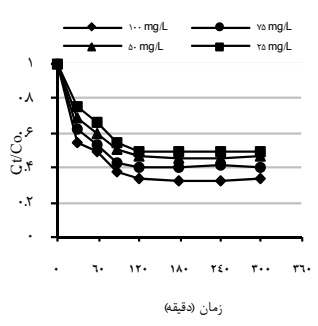
برای تعیین ضرایب سنتتیک جذب و ثابت های ایزوترم برای جاذبی که طی آزمایشات تعیین کارایی جاذب، بالاترین راندمان حذف را دارا بود، اثر غلظت اولیه کادمیم در میزان جذب آن در طول ۵ ساعت بررسی گردید. داده های حاصل با استفاده از معادلات ایزوترم های لانگمیر، فروندلیچ، دوینین-رادشکوویچ (Dubinin-Radushkevich) و معادلات سنتتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و ثابت های سرعت واکنش و ثابت های ایزوترم های مختلف فوق الذکر جهت تفسیر فرایندهای جذب، ظرفیت جذب، نوع جذب و انرژی آن استخراج شد. کلیه مراحل آزمایشات به منظور کاهش میزان خطا سه بار تکرار شده است. به منظور جلوگیری از هر گونه خطا کلیه ظروف مورد استفاده اسید شویی و نهایتاً با آب مقطر دیونیزه شده شستشو شد.

نمودارهای شماره ۵ و ۶ اثر غلظت اولیه کادمیم بر راندمان جذب در طول زمان را نمایش می دهند. همان گونه که مشخص است ظرفیت تعادلی جذب ژئولیت برای جذب کادمیم با افزایش غلظت اولیه لحاظ تعداد یون ها غلیظ تر باشد جذب بهتر انجام می شود. ضمناً اشکال فوق گویای این واقعیت نیز است که سنتتیک جذب کادمیم در ابتدای فرایند نسبتاً سریع بوده اما در مجموع از یک روند نسبتاً کندی برخوردار است و نهایتاً بعد از حدود ۹۰ الی ۱۲۰ دقیقه به شرایط تعادل می رسد. بر اساس این نتایج زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل واکنش جذب مد نظر قرار گرفت. طبق این زمان حداکثر مقدار کادمیم جذب شده برای غلظت های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر برای جذب اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب برابر ۱/۸۳، ۳/۲۷، ۴/۴ و ۵/۵۵ میلی گرم در گرم و ۲/۷۶، ۵/۵۴، ۸/۲۵ و ۱۰/۵۵ میلی گرم در گرم به دست آمد.

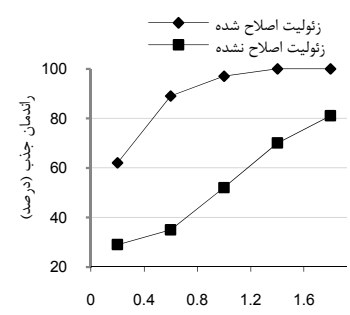
کادمیم نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب نیز زیاد شده به طوری که طبق نمودار شماره ۳ درصد جذب کادمیم با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ گرم به ۱/۸ گرم، از ۲۹ درصد به ۸۱ درصد برای ژئولیت اصلاح نشده و از ۶۲ درصد به ۱۰۰ درصد برای ژئولیت اصلاح شده رسیده است. نتایج بررسی اثر اندازه ذرات جاذب در نمودار شماره ۴ ارائه شده است و مشاهده می گردد با کوچک شدن اندازه درصد جذب افزایش می یابد.



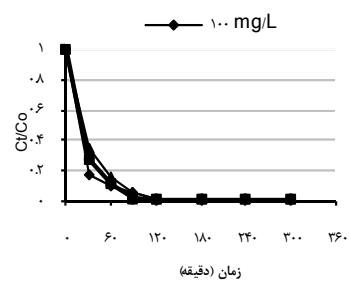
نمودار شماره ۳: اثر غلظت اسید بر فرایند اصلاح ژئولیت با تأکید بر راندمان جذب کادمیم



نمودار شماره ۵: اثر زمان فرایند و غلظت اولیه کادمیم بر راندمان جذب کادمیم (جاذب ژئولیت خام و pH=۶)



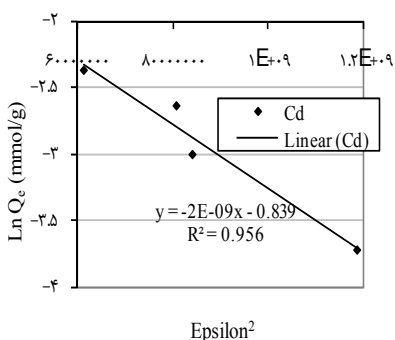
نمودار شماره ۳: اثر مقدار جاذب بر میزان جذب کادمیم (مقدار ژئولیت (گرم))



نمودار شماره ۶: اثر زمان فرایند و غلظت اولیه کادمیم بر راندمان جذب کادمیم (جاذب ژئولیت اصلاح شده و pH=۶)



نمودار شماره ۴: اثر اندازه ذرات جاذب بر میزان جذب کادمیم



نمودار شماره ۸: ایزوترم جذب کادمیم توسط ژئولیت اصلاح شده بر اساس مدل دوپینین-رادشکوویچ

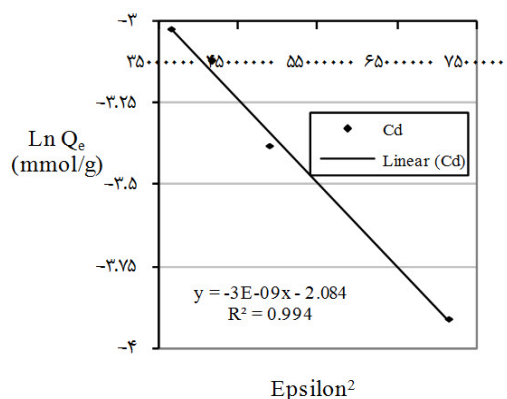
### بحث

معمولاً در فرایند جذب، pH محلول آبی یک پارامتر کنترلی بسیار مهم به شمار می رود زیرا تعیین کننده نوع گونه یونی ماده جذب شونده و شارژ سطح جاذب است که این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. مشاهده شد که راندمان جذب در pH اسیدی پایین تر است. در واقع ژئولیت طبیعی ترجیحاً یون های هیدروژن را در مقایسه با یون های فلز از محلول جذب می کند بنابراین در شرایط اسیدی و با کاهش pH این خاصیت بیشتر می شود؛ لذا کاهش pH محیط به کمتر از  $pH_{zpc}$  سبب ایجاد بار مثبت در سطح ژئولیت می شود و این امر مناسب برای جذب کاتیون ها از جمله کادمیم نخواهد بود. بنابراین در pH پایین مقدار یون های هیدروژن افزایش یافته و به عنوان یک رقیب با یون های کادمیم عمل می کند و توسط ژئولیت جذب شده و سایت های موجود را اشغال می کند و مانع اتصال کاتیون های فلزی به ژئولیت می شود. ضمناً با توجه به کوچک بودن یون های هیدروژن و تحرک بالای آن ها، این یون ها به آسانی وارد حفره های ژئولیت شده با یون های قابل تعویض داخلی ژئولیت جایگزین می شوند. بنابراین با کاهش pH کاهش تعویض یونی فلز انتظار می رود. حال با افزایش pH غلظت یون های هیدروژن کم شده و این امر سبب

مقادیر ضرایب ظرفیت جذب ( $Q_e$ ) و ثابت لانگمیر ( $K_L$ ) ایزوترم جذب لانگمیر توسط رگرسیون خطی به دست آمده است و در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب کادمیم بر روی ژئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۹۶ درصد است که نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه ای لانگمیر برای جذب کادمیم توسط ژئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده می باشد. مدل جذب چند لایه ای فروندلیچ نیز برای ارزیابی داده های حاصل مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ و  $b_f$  توسط رگرسیون خطی به دست آمد و در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل مشاهده می شود که مدل فروندلیچ نیز جذب کادمیم را توصیف می نماید. پارامتر ترمودینامیکی جذب کادمیم طبق رابطه دوپینین-رادشکوویچ (نمودارهای شماره ۷ و ۸) به دست آمد. مقدار E برای جذب کادمیم توسط ژئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۱۲/۹ و ۱۵/۸ کیلو ژول بر مول به دست می آید.

جدول شماره ۲: پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در خصوص جذب کادمیم بر روی جاذب های مورد مطالعه

نوع ژئولیت	مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر		
	$K_L$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$Q_L$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$b_f$ (L g <sup>-1</sup> )	$R^2$
ژئولیت خام	۱۲/۳	۰/۰۵۸	۰/۹۸	۰/۰۷۴	۰/۲۸	۰/۹۹
ژئولیت اصلاح شده	۳۲۶	۰/۱	۰/۹۲	۰/۳۱	۰/۳۵	۰/۹۶



نمودار شماره ۷: ایزوترم جذب کادمیم توسط ژئولیت خام بر اساس مدل دوپینین-رادشکوویچ

افزایش جذب فلز می‌شود. از سوی دیگر زئولیت طبیعی ماهیت اسیدی ضعیفی دارد و مبادله کننده‌های سدیمی آن خاصیت انتخابی برای یون‌های هیدروژن دارند لذا این امر سبب افزایش pH بعد از تبادل می‌شود و به دنبال آن سبب تولید محلول الکترولیت رقیق می‌شود که این امر امکان رسوب هیدروکسید فلزی را سبب خواهد شد. لذا این شرایط نیز سبب پیشرفت واکنش می‌شود (۲۴،۱۷).

زئولیت‌ها با توجه به ساختار شیمیایی خود که در حین تشکیل به دست آورده‌اند و بر اساس مقادیر مختلف کاتیون‌های قابل تعویض در ساختار شیمیایی خود ظرفیت متفاوتی برای جذب انواع فلزات نشان می‌دهند. همان‌طوری که سایر محققین نیز اشاره کرده‌اند زئولیت خام ظرفیت متفاوت و معمولاً بالایی برای جذب فلزات سنگین دارد. Wingenfelder و همکاران نشان داد که زئولیت خام توانایی بالایی برای جذب سرب دارد اما توانایی آن برای جذب کادمیم کمتر است (۱۸). از آنجایی که جذب فلز بر روی زئولیت یا به دلیل تبادل یون بین فلز سنگین و کاتیون‌های زئولیت مانند سدیم و پتاسیم و یا به دلیل رسوب هیدروکسیدهای فلزی روی سطح خارجی زئولیت است (۲۵). بنابراین تبادل یون در سطح زئولیت بستگی به غلظت و ماهیت آنیون‌ها و کاتیون‌ها، pH و ساختمان کریستالی زئولیت دارد. تفاوت در انواع زئولیت طبیعی بستگی به شرایط محیطی تشکیل آن دارد (۲۵). بنابراین تغییر در ساختار آن به منظور دسترسی به یک ساختار مناسب با ظرفیت جذبی بالا برای آلاینده مورد نظر همواره مورد توجه محققین می‌باشد (۲۶). به طوری که Panneerselvam و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با اصلاح شیمیایی زئولیت توسط اسید فسفریک، ظرفیت جذب آن را برای فلز مس افزایش دادند (۲۰). در مطالعه دیگر Vasylechko نیز با اصلاح زئولیت کلینوپتیلولایت توسط اسید کلریدریک و استفاده از آن برای جذب کادمیم مشاهده کرد که ظرفیت جذب وابسته به ماهیت و غلظت اسید به کار رفته برای اصلاح دارد (۲۱). مانند سایر جاذب‌ها اصلاح

توسط مواد مختلف جهت افزایش ظرفیت جذبی آن‌ها انجام می‌شود، که در این مطالعه از اسید سولفوریک برای اصلاح زئولیت استفاده شده است. در زئولیت اصلاح شده با اسید یون‌های هیدروژن مهم‌ترین یون قابل تعویض است. افزایش قابل ملاحظه ظرفیت جذبی زئولیت اصلاح شده با اسید برای جذب کادمیم در مقایسه با فرم طبیعی زئولیت مربوط به نقش غالب یون‌های هیدروژن به عنوان یک یون قابل تعویض در زئولیت است لذا هنگامی که بیشترین سایت‌های قابل تعویض توسط یون‌های هیدروژن کوچک اشغال شود دسترسی یون‌های کادمیم به قسمت‌های عمقی جاذب راحت تر است (۲۱). از آنجایی که غلظت اسید می‌تواند در فرایند اصلاح مؤثر باشد، زئولیت در معرض غلظت‌های مختلف اسید قرار گرفت و مطالعات جذب بر روی جذبی که بهترین خصوصیات جذبی را نمایش داد، انجام شد. به طوری که از نمودار شماره ۲ مشخص است زئولیت‌های اصلاح شده با اسید با غلظت یک مول کارآیی بالاتری از سایر غلظت‌ها نشان داد و در مجموع زئولیت اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده از راندمان بالاتری برای جذب کادمیم برخوردار بود.

بررسی اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب نیز زیاد شد زیرا تعداد سایت‌های فعال جاذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار کادمیم قرار گیرد، افزایش می‌یابد. با این حال مقدار کادمیم جذب شده در واحد جرم جاذب (بر حسب میلی‌گرم در گرم) یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیر اشباع جاذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد یون‌های کادمیم به صورت آزاد باقی خواهد ماند (۲۷،۲۸).

با کوچک شدن اندازه ذرات جاذب به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و نهایتاً با توجه به افزایش مساحت



سطح، تعداد سایت‌های تعویض یون نیز افزایش یافته، در مجموع راندمان جذب کادمیم افزایش می‌یابد. در این رابطه یانگ نشان داد که با کوچک شدن اندازه ذرات ژئولیت راندمان جذب آن برای فلزات سنگین زیاد می‌گردد به طوری که با کاهش قطر ذرات ژئولیت تا حد ۲ میلی‌متر افزایش قابل توجهی در راندمان جذب فلز مشاهده نمود اما راندمان جذب برای قطرهای زیر ۲ میلی‌متر تقریباً یکسان بود (۲۹).

بررسی اثر غلظت اولیه یون‌های ماده جذب شونده با زمان نشان داد که اولاً هر چه محلول از لحاظ تعداد یون‌ها غلیظ‌تر باشد جذب بهتر انجام می‌شود و ثانیاً سرعت جذب کادمیم در ابتدای فرایند نسبتاً بالا بود که مربوط به وجود سطح آماده جذب در شروع فرایند یا به عبارت دیگر وجود سایت‌های فعال جذب می‌باشد که به سرعت کادمیم را جذب می‌نماید. با این حال تعداد این سایت‌های فعال جذب بتدریج با افزایش زمان فرایند و افزایش تعداد یون‌های کادمیم جذب شده بر روی جذب، کاهش پیدا می‌کند به طوری که سرعت جذب به‌طور محسوسی کاهش یافته، منجر به شکل‌گیری تعادل در جذب می‌شود.

ایزوترم جذب یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب می‌باشد. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند. لذا همواره به عنوان یک عامل اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب در نظر گرفته می‌شود. مقادیر ضرایب ظرفیت جذب ( $Q_e$ ) و ثابت لانگمیر ( $K_L$ ) ایزوترم جذب لانگمیر در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب کادمیم بر روی ژئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۹۶ درصد است که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک لایه‌ای لانگمیر برای جذب کادمیم توسط ژئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده می‌باشد. به عبارتی نماینده انطباق ریاضی خیلی خوب می‌باشد و این انطباق خوب ممکن است به دلیل

توزیع همگون سایت‌های جذب بر روی سطح جاذب باشد، چون ایزوترم لانگمیر سطح جاذب را به صورت همگن فرض می‌کند.

هر چند که مدل جذب تک لایه ای لانگمیر برای توصیف داده‌های تجربی حاصل از آزمایش جذب مناسب بود با این حال فرایند جذب توسط مدل فروندلیچ نیز ارزیابی و مشخص شد که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب کادمیم را توصیف می‌نماید.

معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه ای دارد تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است (۳۰). برای این منظور از رابطه دوینین-رادشکوویچ استفاده شد. نکته قابل توجه در معادله فوق الذکر این است که این معادله سطح جاذب را همگن فرض نمی‌کند و همچنین پتانسیل جذب را نیز بر روی سطح جاذب یکسان در نظر نمی‌گیرد. این مدل به صورت زیر نمایش داده می‌شود (۲۳):

$$Q_e = Q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$$

که  $\beta$  ضریبی است که مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب و بر حسب مول مربع بر ژول مربع است،  $Q_m$  عبارتست از حداکثر ظرفیت جذب و  $\varepsilon$  پتانسیل پلانی بر حسب ژول بر مول است که مقدار آن برابر است با (۳۰، ۲۳):

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

طبق این مدل تغییرات مقدار  $\ln Q_e$  در مقابل  $\varepsilon^2$  (پتانسیل پلانی) در نمودارهای شماره ۷ و ۸ نمایش داده شده است. بر اساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب  $\beta$  قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب ( $E$ ) با کمک رابطه زیر قابل تخمین است (۲۳):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$$

بنابراین با توجه به رابطه فوق متوسط انرژی آزاد جذب ( $E$ ) برای جذب کادمیم توسط ژئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۱۲/۹ و ۱۵/۸ کیلو ژول بر مول

جذب از یک فرایند شیمیایی تبادل یونی پیروی می کند و در صورتی که مقدار E کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می شود (۲۳).

به دست می آمد که بیان کننده این واقعیت است که جذب از یک فرایند شیمیایی تبادل یونی پیروی می کند. زیرا در صورتی که در یک فرایند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می گردد که

## References

1. Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol Adv* 2009; 27(2): 195-226.
2. Pandey PK, Verma Y, Choubey S, Pandey M, Chandrasekhar K. Biosorptive removal of cadmium from contaminated groundwater and industrial effluents. *Bioresour Technol* 2008; 99(10): 4420-4427.
3. Cruz CC, da Costa AC, Henriques CA, Luna AS. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* Sp. Biomass. *Bioresour Technol* 2004; 91(3): 249-257.
4. Maleki A, Mahvi AH, Zazouli MA, Izanloo H, Barati AH. Aqueous cadmium removal by adsorption on barley hull and barley hull ash. *Asian J Chem* 2011; 23(3): 1373-1376.
5. Maleki A, Zarasvand MA. Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in Sanandaj, Iran. *South East Asian J Trop Med Public Health* 2008; 39(2): 335-340.
6. Maleki A, Khadem Erfan MB, Mohammadi A, Ebrahimi R. Application of Commercial Powdered Activated Carbon for Adsorption of Carboic Acid in Aqueous Solution. *Pak J Boil Sci* 2007; 10(14): 2348-2352.
7. Leung S, Barrington S, Wan Y, Zhao X, El-Husseini B. Zeolite (clinoptilolite) as feed additive to reduce manure mineral content. *Bioresour Technol* 2007; 98(17): 3309-3316.
8. Stylianou MA, Inglezakis VJ, Moustakas KG, Malamis SP, Loizidou MD. Removal of Cu (II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination* 2007; 215(1-3): 133-142.
9. Kayabali K, Kezer H. Testing the ability of Bentonite-amended natural zeolite (Clinoptilolite) to remove heavy metals from liquid waste. *Environ Geol* 1998; 34(2,3): 95-102.
10. Kocaoba S, Orhan Y, Akyüz T. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination* 2007; 214(Issues 1-3): 1-10.
11. Al-Anber M, Al-Anber ZA. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination* 2008; 225(Issues 1-3): 70-81.
12. Oei BC, Ibrahim S, Wang S, Ang HM. Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution. *Bioresour Technol* 2009; 100(18): 4292-4295.
13. Chang WS, Hong SW, Park J. Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter [J]. *Process Biochemistry* 2002; 37(7): 693-698.
14. Roque Malherbe R. Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Micropor Mesopor Mat* 2000; 41 (Issues 1-3): 227-240.
15. Benkli YE, Can MF, Turan M, Celik MS. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Res* 2005; 39(2-3): 487-93.
16. Coruh S. The removal of zinc ions by natural

- and conditioned clinoptilolites. *Desalination* 2008; 225(Issues 1-3): 41-57.
17. Panuccio MR, Sorgona A, Rizzo M, Cacco G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *J Environ Manage* 2009; 90(1): 364-374.
  18. Wingenfelder U, Nowack B, Furrer G, Schulin R. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water Res* 2005; 39(14): 3287-3297.
  19. Ghobadi M, Yuzbashi AA, Kashani Motlagh M. Study on structural changes occurred during the acid activation of Gharenaz bentonite as bleaching earth. *Iran J Crystall Mine* 2008; 16(1): 13-20.
  20. Panneerselvam P, Thinakaran N, Thiruvengataravi KV, Palanichamy M, Sivanesan S. Phosphoric acid modified-Y zeolites: A novel, efficient and versatile ion exchanger. *J Hazard Mater* 2008; 159(2-3): 427-434.
  21. Vasylechko VO, Gryshchouk GV, Kuzma YB, Zakordonskiy VP, Vasylechko LO, Lebedynets LO, et al. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite. *Micropor Mesopor Mat* 2003; 60(Issues 1-3): EX1-EX2, 1-302.
  22. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21<sup>th</sup> ed. American Water Works Association and Water Environment Federation: Published jointly by the American Public Health Association; 2005.
  23. Dang VB, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresour Technol* 2009; 100(1): 211-219.
  24. Motsi T, Rowson NA, Simmons MJH. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int J Miner Process* 2009; 92(1-2): 42-48.
  25. Castaldi P, Santona L, Enzo S, Melis P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> cations. *J Hazard Mater* 2008; 156(1-3): 428-434.
  26. Armagan B, Turan M, Selik M. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 2004; 170(1): 33-39.
  27. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochem Eng J* 2008; 39(2): 521-530.
  28. Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 2006; 194(1-3): 259-267.
  29. Ok YS, Yang JE, Zhang YS, Kim SJ, Chung DY. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *J Hazard Mater* 2007; 147(1-2): 91-96.
  30. Romero-González J, Peralta-Videa JR, Rodríguez E, Delgado M, Gardea-Torresdey JL. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresour Technol* 2006; 97(1): 178-182.