ORIGINAL ARTICLE

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).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و یکم شماره ۸۶ بهمن سال ۱۳۹۰ (۸۴-۷۵)

بررسی توانایی زئولیت اصلاح شده با اسید برای جذب کادمیم درمحیط آبی

افشین ملکی

چکیده

سابقه و هدف : زئولیت به دلیل خصوصیات جذبی بسیار خوب به‌طور 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 روش ها : 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.

یافته ها : 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 مایی 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 دوبینین- 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 این‌حال 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 به‌طوری‌که 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

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

مولف مسئول: افشین ملکی- سنندج: بلوار پاسداران، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان
مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت عمومی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان
E-mail: maleki43@yahoo.com

تاریخ دریافت : ۸۹/۱۲/۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۹۰/۴/۲۸ تاریخ تصویب : ۹۰/۹/۲۰

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

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 این‌گونه ترکیبات به محیط زیست شرایطی را به وجود آورده که همواره تهدیدی برای سلامتی انسان‌ها به شمار می‌رود(۱). در بین انواع فلزات سنگین کادمیوم یکی از عناصر سمی زیست محیطی است که در صنایع مختلفی چون آبکاری، پلاستیک سازی، باطری 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(۶،۱). هر یک از این روش‌ها دارای محاسن و نیز محدودیت‌هایی مانند عدم صرفه اقتصادی و عدم کارآیی بالا در مقادیر بسیار اندک آلاینده هستند.

امروزه مطالعات گسترده‌ای در راستای استفاده از انواع جاذب‌ها به‌دلیل خاصیت جذب سطحی و خاصیت تبادل یونی آن‌ها در حال انجام است. مزایایی نظیر ارزانی، 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 زئولیت‌ها بوده که جزء خانواده آلومینوسیلیکات‌های هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با ساختاری کریستالین و فرمول شیمیایی عمومی $M_{a/n}\ (AlO_2)_x\ (SiO_2)_y\ w\ H_2O$ 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 زئولیت به آن‌ها اجازه می‌دهد تبادل کاتیونی را با ظرفیت بین ۲/۱۶-۴/۷۳ meq/g داشته باشند(۱۰،۹). ابعاد حفرات و کانال‌های هر زئولیت از مشخصه‌های آن می‌باشد که باعث ایجاد پدیده جذب گزینشی یعنی جذب یک یون یا مولکول خاص در حضور گونه‌های دیگر می‌شود. بنابراین به‌دلیل 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 و کاتالیستی نیز برخوردار است(۱۴،۱۰). پدیده تبادل یونی که یکی از ویژگی‌های زئولیت‌ها است بدون تغییر ساختاری میسر می‌شود؛ زیرا اسکلت ساختاری زئولیت‌ها شامل کانال‌ها و حفره‌هایی است که کاتیون‌ها و مولکول‌های آب در آن‌ها جای می‌گیرند و تحرک این کاتیون‌ها هیچ‌گونه تغییری را در شبکه ساختاری آن به وجود نمی‌آورد(۱۶،۱۵). ویژگی‌های فوق سبب شده که زئولیت‌ها به‌عنوان جاذب مطلوبی برای حذف انواع فلزات سنگین مطرح شوند. به‌طوری‌که Panuccio در سال ۲۰۰۹ از زئولیت برای حذف کادمیم در غلظت کم از محیط مایی استفاده نمود و نتایج قابل قبولی به‌دست آورد(۱۷). در مطالعه‌ای دیگر Wingenfelder و همکاران از زئولیت طبیعی اسلوواکی و فرم اصلاح شده آن برای حذف کادمیم استفاده کرد و مشاهده نمود که زئولیت طبیعی تمایل اندکی برای جذب کادمیم و تمایل بالا برای جذب سایر فلزات از جمله سرب را دارد در صورتی‌که پس از انجام عملیات اصلاح زئولیت، تمایل آن برای جذب کادمیم بطور قابل توجهی افزایش

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

یافت(۱۸). بنابراین به منظور افزایش قابلیت جذب، ایجاد خواص جدید یا بهبود برخی خواص زئولیت‌ها عمل فعال‌سازی و اصلاح آن‌ها به روش‌های مختلف تحت بررسی است(۱۹،۱۵). به‌طوری‌که Panneerselvam و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با اصلاح شیمیایی زئولیت توسط اسید فسفریک، ظرفیت جذب آنرا 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 بستگی به ماهیت و غلظت اسید به‌کار رفته برای اصلاح دارد(۲۱).

بنابراین اصلاح شیمیایی زئولیت با اسید از عمده فرایندهایی است که امروزه برای افزایش خواص جذبی زئولیت‌ها 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 آن‌جایی‌که هر نوع زئولیت 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 زئولیت طبیعی رایج و سپس ارزیابی تغییرات حاصل بر پایه حذف کادمیم به عنوان یک آلوده‌کننده مهم در محیط زیست است که به‌دلیل خواص سمی و مخاطره آمیز برای انسان مورد توجه می‌باشد.

مواد و روش ها

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 (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) محصول شرکت مرک استفاده گردید. جهت اندازه‌گیری کادمیم از دستگاه جذب اتمی PG-990 ساخت کمپانی PG انگلستان بر اساس روش ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب استفاده گردید(۲۲). همچنین زئولیت مورد استفاده در این مطالعه از شرکت افرند توسکا تهیه گردید و سایر مواد شیمیایی مورد مصرف در این تحقیق با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شده است.

به منظور تهیه جاذب اصلاح نشده ابتدا زئولیت آسیاب شد و سپس به وسیله الک‌های درجه‌بندی شده (الک‌های استاندارد ASTM) در سه اندازه جداسازی شد. به منظور جداسازی ناخالصی‌ها زئولیت دانه‌بندی شده به‌مدت ۱ ساعت در آب مقطر دیونیزه بهم‌زده شد، سپس فاز مایع توسط الک استاندارد جدا شد و بعد از چند بار شستشو با آب دیونیزه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک گردید و در داخل دسیکاتور نگهداری شد.

جهت اصلاح شیمیایی زئولیت مقدار ۱۰ گرم زئولیت 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 زئولیت حاصل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد و در داخل دسیکاتور نگهداری گردید. به منظور تعیین خصوصیت زئولیت‌های اصلاح شده از روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF[1]) (Philips PW2404) استفاده و اجزاء آن مشخص گردید. نتایج ترکیب شیمیایی زئولیت خام و اصلاح شده در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

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

1. X-ray Fluorescence

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

جذب به منظور تعیین pH بهینه، اثر غلظت کادمیم، تعیین ضرایب سنتیک جذب و ثابت‌های ایزوترم انجام گردید. در هر مورد ظرفیت جذب طبق معادله زیر به‌دست آمد(۲۳):

$$Q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m}$$

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

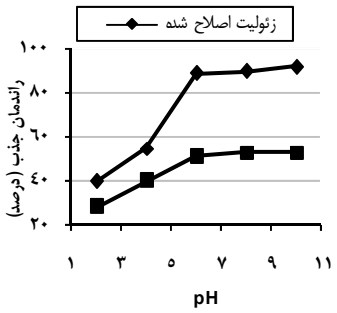
جدول شماره ۱: ترکیب شیمیایی زئولیت خام و اصلاح شده

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	فرمول شیمیایی	نوع زئولیت	
		خام	اصلاح شده
اکسید سیلیسیوم	$Si O_2$	۶۶/۵	۶۹/۵
اکسید آلومینیوم	$Al_2 O_3$	۱۱/۸	۹/۲
اکسید تیتانیوم	$Ti O_2$	۰/۲	۰/۱۸
اکسید آهن	$Fe_2 O_3$	۱/۳	۱/۱۵
اکسید کلسیم	$Ca O$	۳/۱	۲/۱
اکسید منیزیم	$Mg O$	۰/۷	۰/۴۹
اکسید پتاسیم	$K_2 O$	۳	۲/۳
اکسید سدیم	$Na_2 O$	۲	۰/۷۵
اکسید فسفر پنج ظرفیتی	$P_2 O_5$	۰/۰۱	۰/۰۱
افت ناشی از احتراق	L.O.I.	۱۲	۱۶

برای تعیین ضرایب سنتیک 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. داده‌های حاصل با استفاده از معادلات ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ، دوبینین- رادشکوویچ (Dubinin-Radushkevich) و معادلات سنتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و ثابت‌های سرعت واکنش و ثابت‌های ایزوترم‌های مختلف فوق‌الذکر 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.

یافته ها

اثر غلظت یون هیدروژن بر روی جذب کادمیم توسط زئولیت در نمودار شماره ۱ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشخص است صرف نظر از نوع زئولیت (اصلاح نشده و اصلاح شده) راندمان جذب در pH اسیدی پایین‌تر است و مشاهده گردید که درصد جذب ماده کادمیم با افزایش pH افزایش یافت، به‌طوری‌که 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.



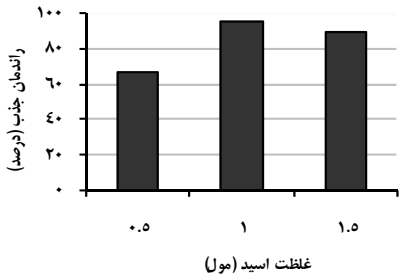
نمودار شماره ۱: اثر pH محیط مایع بر راندمان جذب کادمیم (زمان فرایند ۱۲۰ دقیقه، غلظت کادمیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)

در این مطالعه از اسید سولفوریک برای اصلاح زئولیت استفاده شده است. از آن‌جایی‌که غلظت اسید می‌تواند در فرایند اصلاح مؤثر باشد، زئولیت در معرض غلظت‌های 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. به‌طوری‌که 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.

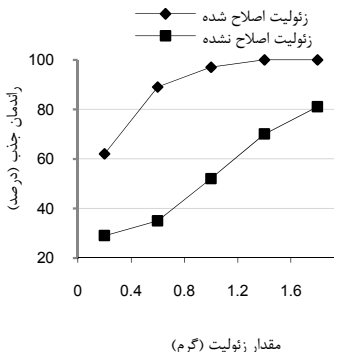
در خصوص اثر مقدار جاذب بر میزان جذب

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

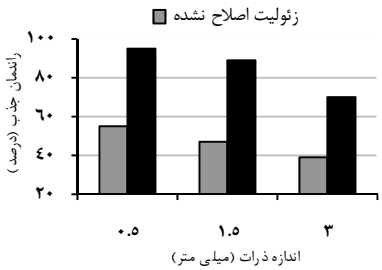
کادمیم نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب نیز زیاد شده به‌طوری‌که طبق نمودار شماره ۳ درصد جذب کادمیم با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ گرم به ۱/۸ گرم، از ۲۹ درصد به ۸۱ درصد برای زئولیت اصلاح نشده و از ۶۲ درصد به ۱۰۰ درصد برای زئولیت اصلاح شده رسیده است. نتایج بررسی اثر اندازه ذرات جاذب در نمودار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



نمودار شماره ۲: اثر غلظت اسید بر فرایند اصلاح زئولیت با تأکید بر راندمان جذب کادمیم

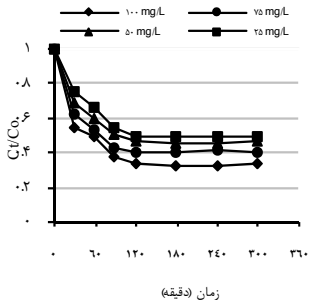


نمودار شماره ۳: اثر مقدار جاذب بر میزان جذب کادمیم

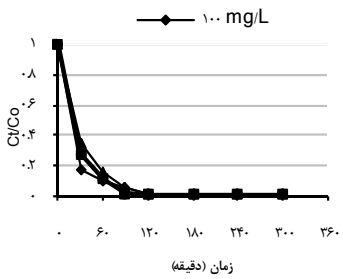


نمودار شماره ۴: اثر اندازه ذرات جاذب بر میزان جذب کادمیم

نمودارهای شماره ۵ و ۶ اثر غلظت اولیه کادمیم بر راندمان جذب در طول زمان را نمایش می‌دهند. همان‌گونه که مشخص است ظرفیت تعادلی جذب زئولیت برای جذب کادمیم با افزایش غلظت اولیه کادمیم افزایش می‌یابد. در حقیقت هر چه محلول از لحاظ تعداد یون‌ها غلیظ تر باشد جذب بهتر انجام می‌شود. 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 می‌رسد. 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 غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای جاذب اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب برابر ۱/۸۳، ۳/۲۷، ۴/۴ و ۵/۵۵ میلی‌گرم در گرم و ۲/۷۶، ۵/۵۴، ۸/۲۵ و ۱۰/۵۵ میلی‌گرم در گرم به‌دست آمد.



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



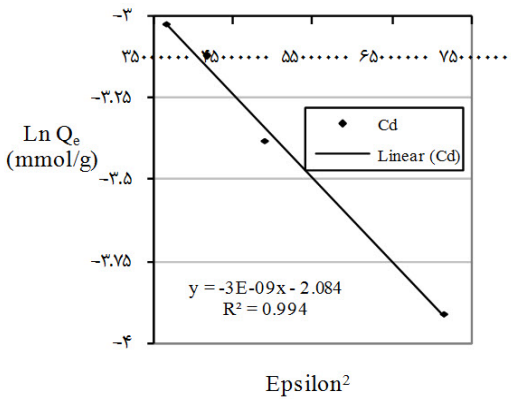
نمودار شماره ۶: اثر زمان فرایند و غلظت اولیه کادمیم بر راندمان جذب کادمیم (جاذب زئولیت اصلاح شده و pH=۶)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

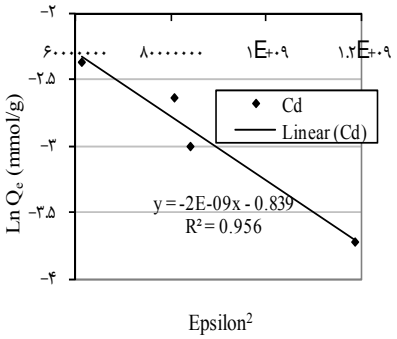
مقادیر ضرایب ظرفیت جذب (Q_e) و ثابت لانگمیر (K_L) ایزوترم جذب لانگمیر توسط رگرسیون خطی به‌دست آمده است و در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین (R^2) برای جذب کادمیم بر روی زئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۹۶ درصد است که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک لایه‌ای لانگمیر برای جذب کادمیم توسط زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده می‌باشد. مدل جذب چند لایه‌ای فروندلیچ نیز برای ارزیابی داده‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ و b_F توسط رگرسیون خطی به‌دست آمد و در جدول شماره۲ نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل مشاهده می‌شود که مدل فروندلیچ نیز جذب کادمیم را توصیف می‌نماید. پارامتر ترمودینامیکی جذب کادمیم طبق رابطه دوبینین- رادشکوویچ (نمودارهای شماره ۷ و ۸) به‌دست آمد. مقدار E برای جذب کادمیم توسط زئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۱۲/۹و ۱۵/۸ کیلو ژول بر مول به‌دست می‌آید.

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

نوع زئولیت	مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر		
	R^2	K_L (L mmol^{-1})	Q_L (mmol g^{-1})	R^2	K_F (mmol g^{-1})	b_F (L g^{-1})
زئولیت خام	۰/۹۹	۱۲/۳	۰/۰۵۸	۰/۹۸	۰/۰۷۴	۰/۲۸
زئولیت اصلاح شده	۰/۹۶	۳۲۶	۰/۱	۰/۹۲	۰/۳۱	۰/۳۵



نمودار شماره ۷: ایزوترم جذب کادمیم توسط زئولیت خام بر اساس مدل دوبینین- رادشکوویچ



نمودار شماره ۸: ایزوترم جذب کادمیم توسط زئولیت اصلاح شده بر اساس مدل دوبینین- رادشکوویچ

بحث

معمولاً در فرایند جذب، pH محلول آبی یک پارامتر کنترلی بسیار مهم به شمار می‌رود زیرا تعیین‌کننده 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 پایین‌تر است. در واقع زئولیت طبیعی ترجیحاً یون‌های هیدروژن را در مقایسه با یون‌های فلز از محلول جذب می‌کند بنابراین در شرایط اسیدی و با کاهش pH این خاصیت بیشتر می‌شود؛ لذا کاهش pH محیط به کمتر از pH_{zpc} سبب ایجاد بار مثبت در سطح زئولیت می‌شود و این امر مناسب برای جذب کاتیون‌ها از جمله کادمیم نخواهد بود. بنابراین در pH پایین مقدار یون‌های هیدروژن افزایش یافته و به‌عنوان یک رقیب با یون‌های کادمیم عمل می‌کند و توسط زئولیت جذب شده و سایت‌های موجود را اشغال می‌کند و مانع اتصال کاتیون‌های فلزی به زئولیت می‌شود. ضمناً با توجه به کوچک بودن یون‌های هیدروژن و تحرک بالای آن‌ها، این یون‌ها به آسانی وارد حفره‌های زئولیت شده با یون‌های قابل تعویض داخلی زئولیت جایگزین می‌شوند. بنابراین با کاهش pH کاهش تعویض یونی فلز انتظار می‌رود. حال با افزایش pH غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

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 به‌دنبال آن سبب تولید محلول الکترلیت 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 به‌دست آورده‌اند و بر اساس مقادیر مختلف کاتیون‌های قابل تعویض در ساختار شیمیایی خود ظرفیت متفاوتی برای جذب انواع فلزات نشان می‌دهند. همان‌طوری‌که 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 آن‌جایی‌که جذب فلز بر روی زئولیت یا به‌دلیل تبادل یون بین فلز سنگین و کاتیون‌های زئولیت مانند سدیم و پتاسیم و یا به‌دلیل 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). به‌طوری‌که Panneerselvam و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با اصلاح شیمیایی زئولیت توسط اسید فسفریک، ظرفیت جذب آن‌را 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 به‌کار 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 راحت‌تر است(۲۱). از آن‌جایی‌که غلظت اسید می‌تواند در فرایند اصلاح مؤثر باشد، زئولیت در معرض غلظت‌های مختلف اسید قرار گرفت و مطالعات جذب بر روی جاذبی که بهترین خصوصیات جذبی را نمایش داد، انجام شد. به‌طوری‌که 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 جذب 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 جذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به‌دلیل محدود بودن تعداد یون‌های کادمیم به‌صورت آزاد باقی خواهد ماند(۲۸،۲۷).

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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

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 زئولیت راندمان جذب آن برای فلزات سنگین زیاد می‌گردد به‌طوری‌که با کاهش قطر ذرات زئولیت 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 جاذب 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 جاذب، کاهش پیدا می‌کند به‌طوری‌که سرعت جذب به‌طور محسوسی کاهش یافته، منجر به شکل‌گیری تعادل در جذب می‌شود.

ایزوترم جذب یکی ازعوامل مهم درطراحی 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 زئولیت 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 زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده می‌باشد. به عبارتی نماینده انطباق ریاضی خیلی خوب می‌باشد و این انطباق خوب ممکن است به‌دلیل توزیع همگون سایت‌های جذب بر روی سطح جاذب باشد، چون ایزوترم لانگمیر سطح جاذب را به‌صورت همگن فرض می‌کند.

هر چند که مدل جذب تک لایه ای لانگمیر برای توصیف داده‌های تجربی حاصل از آزمایش جذب مناسب بود با این‌حال 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 دوبینین- 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 به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود(۲۳) :

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

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

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

طبق این مدل تغییرات مقدار LnQ_e در مقابل ε^2 (پتانسیل پلانی) در نمودارهای شماره ۷ و۸ نمایش داده شده است.

بر اساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب β 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 زئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۱۲/۹و ۱۵/۸ کیلو ژول بر مول

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

به‌دست می‌آمد که بیان‌کننده این واقعیت است که جذب از یک فرایند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند. زیرا در صورتی‌که در یک فرایند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرایند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتی‌که مقدار E کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود(۲۳).

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 studles 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 Carbolic 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 removalby 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. Bioresorce 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]

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, Thiruvenkataravi 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. 21th 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^{2+}, Cd^{2+} and Zn^{2+} 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-20]