

حذف سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از کانی‌های سیپولیت و زئولیت طبیعی ایران

سیده صفیه هاشمیان قهفرخی^۱، احمد لندی*^۲، حسین خادمی^۳، سعید حجتی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز
hashemi_s65@yahoo.com

۲. دانشیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

۳. استادگروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
hkhademi@cc.iut.ac.ir

۴. استادیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز
s.hojati@scu.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۷/۱۰

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۱/۸/۲۷

چکیده

در سال‌های اخیر سعی شده است که از مواد ارزان قیمت مختلف از جمله زئولیت و سیپولیت به منظور حذف عناصر سنگین از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی استفاده شود. روش جذب سطحی در مقایسه با سایر روش‌ها ارزان، سریع و ساده است. در این مطالعه توانایی ۲ کانی سیپولیت یزد و زئولیت سمنان برای حذف کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی بررسی شد. برای این منظور محلول‌های حاوی غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر عناصر سنگین کادمیوم و سرب (به صورت تک‌عنصری) با pH اولیه برابر ۵ به کار برده شد. نمونه‌ها، به مدت ۲۴ ساعت و با شدت ۱۵۰ دور در دقیقه از طریق دستگاه همزن برقی تکان داده شدند. سپس، به مدت ۱۰ دقیقه در دور ۳۰۰۰ سانتریفیوژ شده غلظت باقیمانده فلزات در محلول‌ها از طریق دستگاه جذب اتمی قرائت شد. مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیش بر داده‌ها برازش یافت و تأثیر نوع کانی و غلظت اولیه محلول با استفاده از آزمایش‌های جذب تعیین شد. نتایج نشان دادند که ظرفیت جذب زئولیت و سیپولیت با افزایش غلظت اولیه محلول کادمیوم و سرب افزایش می‌یابد، اما سرعت جذب کادمیوم از سرب کمتر است. نتایج همچنین نشان دادند که هر دو مدل جذب لانگمویر و فروندلیش به خوبی می‌توانند جذب عناصر سرب و کادمیوم را روی کانی‌های زئولیت و سیپولیت توجیه کنند، اما مدل لانگمویر ($0.98 < I^2 < 0.99$) در مقایسه با فروندلیش ($0.97 < I^2 < 0.91$) برازش بهتری با داده‌های جذب کادمیوم و سرب نشان می‌دهد. حداکثر سرب جذب شده (b) به وسیله کانی‌های زئولیت و سیپولیت به ترتیب ۵۲/۶۳ و ۵۰ میلی‌گرم بر گرم و حداکثر کادمیوم جذب شده به وسیله کانی‌های زئولیت و سیپولیت به ترتیب ۲۹/۴ و ۱۹/۲ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. در مجموع به نظر می‌رسد که هر دو کانی زئولیت و سیپولیت طبیعی ایران قادرند در پالایش پساب‌های صنعتی آلوده به عناصر سنگین استفاده شوند.

کلیدواژه

جذب، حذف، زئولیت، سیپولیت، سرب، کادمیوم.

۱. سرآغاز

آلودگی ناشی از دفع پساب‌های صنعتی به رودخانه‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی و همین‌طور تخلیه آب‌ها به شبکه‌های جمع‌آوری فاضلاب شهری اند. این پساب‌ها با دارا بودن یون‌های فلزی سنگین از قبیل کادمیوم، سرب، مس و روی به علت سمیت زیادشان مشکلات

ارتقای سطح صنعتی شدن جوامع و افزایش شهرنشینی، سبب بروز مشکلات جدید زیست‌محیطی شده است و در نتیجه حفاظت از محیط زیست روز به روز اهمیت بیشتری می‌یابد. آب‌ها به ویژه به میزان بسیاری در معرض خطر

مولکول‌های آب پیوندشده با منیزیم در لایه‌های ۸ و جهی و گروه‌های SiOH لبه‌های شکسته ۴ و جهی روی سطح این کانی‌های رسی مشخص شده است (Singer, 1989). در مقابل کانی زئولیت جزو کانی‌های آلومینوسیلیکاتی هیدراته است. اکتشاف ذخایر و منابع غنی توف‌های زئولیتی در اقصی نقاط دنیا و برای مثال در کشورهای نظیر امریکا، ژاپن، ایتالیا، کوبا، بلغارستان، روسیه، مجارستان، آفریقای جنوبی، یونان و ایران سبب تمایل بیش از پیش محققان به بررسی امکان کاربرد و جایگزینی این دسته از کانی‌ها در صنایع مختلف شده است (موحدیان عطار و ابراهیمی، ۱۳۸۲).

به تازگی در کشور ما به استفاده از کانی‌های رسی مانند سپیولیت و زئولیت در حذف عناصر سنگین از منابع آلاینده توجه ویژه‌ای شده است. Shirvani و همکاران (2006)، همچنین حمیدپور (۱۳۸۸) در مطالعات خود ظرفیت این کانی‌ها را در جذب عناصر سنگین مانند سرب و کادمیوم گزارش کرده و اظهار داشته‌اند که این کانی‌ها بازده حذف فلزات سنگین را از منابع آلاینده افزایش داده‌اند و می‌توان به‌منزله ماده اصلاحی از آنها استفاده کرد. Ponizovsky و همکاران (2003) جذب سرب را روی زئولیت کلینوپتیلولیت بررسی و بیان کردند که فرایند جذب این عنصر روی کانی زئولیت به صورت تبادل یونی بوده و این عنصر با انرژی بسیار قوی روی کانی زئولیت جذب شده است. Garau (2008)، Kragovic (2011)، Turan (2005) و همکارانشان نیز در مطالعات خود به توانایی این کانی در جذب عناصر کادمیوم و سرب اشاره کرده‌اند.

به نظر می‌رسد استفاده از کانی‌های رسی مانند سپیولیت و زئولیت به‌منزله جایگزینی مناسب برای سایر جاذب‌ها مانند کربن فعال، مطرح باشد. اما به‌رغم اطلاعات موجود، در زمینه استفاده از این کانی‌ها در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده در کشور مطالعات زیادی انجام نشده است. همچنین، تعداد مطالعاتی که توانایی انواع

زیست‌محیطی فراوانی را پدید می‌آورند. کادمیوم و سرب از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند که از راه‌های مختلف منابع آب و خاک را آلوده می‌کنند. این عناصر در فهرست سازمان محیط‌زیست امریکا به‌منزله خطرناک‌ترین فلزات سنگین معرفی شده‌اند. پالایش خاک و آب‌های آلوده به این عناصر، از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی کشورهای صنعتی و در حال توسعه است (موحدیان عطار و ابراهیمی، ۱۳۸۲).

حذف و کنترل آلودگی فلزات سنگین، به علت متعدد و متفاوت بودن منابع آلوده‌کننده آن‌ها بسیار مشکل است، زیرا هر منبع آلوده‌کننده، فرایند تصفیه‌ای خاص خود را می‌طلبد. تاکنون روش‌های بسیاری برای تصفیه فاضلاب‌ها ابداع و استفاده شده‌اند که از آن جمله می‌توان به فرایند ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و استفاده از مبادله‌کننده‌های یونی آلی اشاره کرد که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارد (کاظمیان، ۱۳۷۸). یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر توسعه یافته، استفاده از جاذب‌های معدنی است. انواع کانی رسی مانند اسمکتیت، پالیگورسکیت، هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز و مواد آلی از جمله ترکیباتی محسوب می‌شوند که فلزات سنگین را جذب می‌کنند (Farrah and Pickering, 2007).

زئولیت و سپیولیت از جمله کانی‌های ارزان‌قیمت و با ظرفیت جذب زیاد به شمار می‌روند. عواملی نظیر ساختمان، بافت و ترکیب شیمیایی این کانی‌ها، از آن‌ها منابع بالقوه‌ای در زمینه‌های گوناگون ساخته است (کاظمیان و فقیهیان، ۱۳۷۷). سپیولیت کانی سیلیکاتی از گروه کانی‌های فیبری است که به تازگی منابع آن در ایران یافت شده است (حجتی و خادمی، ۱۳۹۲). اسپانیا تولیدکننده اصلی این کانی در جهان است که سالانه ۱ میلیون و ۳۰۰ هزار تن کانی استخراج می‌کند. رس‌های رشته‌ای مانند سپیولیت و پالیگورسکیت توانایی زیادی در جذب یون‌ها و مولکول‌های معدنی و آلی دارند. ۳ نوع مرکز فعال جذب شامل یون‌های اکسیژن سطحی در لایه‌های ۴ و جهی،

آنگاه غلظت کادمیوم و سرب در محلول صاف‌شده از طریق دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA، اندازه‌گیری و در نهایت میزان عنصر جذب‌شده از طریق هر کدام از کانی‌های زئولیت و سپیولیت با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد. شایان یادآوری است که تمامی آزمایش‌ها در ۳ تکرار انجام گرفت.

$$C_s = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

در رابطه بالا C_s عنصر جذب‌شده در واحد جرم جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_o غلظت اولیه عنصر (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی عنصر در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم عصاره (لیتر) (۰/۰۵ لیتر) و W وزن کانی استفاده‌شده (گرم) است. در نهایت نتایج به دست آمده به کمک نرم‌افزار SPSS آنالیز و چگونگی جذب عناصر سرب و کادمیوم روی کانی‌های زئولیت و سپیولیت با استفاده از هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیش بررسی شدند.

۲.۲. مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیش

هم‌دماهای جذب، معادلاتی محسوب می‌شوند که جذب یا آزادشدن گازها، یون‌ها یا مولکول‌ها را به وسیله سطوح جذب‌کننده در دمای ثابت، به صورت کمی بیان می‌کنند و مقدار ماده جذب‌شده را در غلظت‌های تعادلی مختلف آن ماده نشان می‌دهند. برای توصیف فرایند جذب روی سطوح کلوئیدهای خاک، مدل‌هایی وجود دارد که بر پایه تعادل استوارند (حسین‌پور، ۱۳۸۷). از جمله مهم‌ترین این مدل‌ها می‌توان به معادلات لانگمویر و فروندلیش اشاره کرد.

معادله زیر فرم خطی مدل لانگمویر را نشان می‌دهد:

$$q = \frac{KCb}{1 + Kc} \quad (2)$$

که در آن q مقدار ماده جذب‌شده در واحد وزن جاذب (mg g^{-1})، C غلظت در حال تعادل عنصر (mg l^{-1})، K ثابت تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی (قدرت پیوند) (l mg^{-1}) و b حداکثر مقدار جذب‌شده عناصر سرب و کادمیوم (mg g^{-1}) است.

ایرانی این کانی‌ها را در حذف فلزات سنگین با یکدیگر مقایسه کرده باشند اندک است. لذا این مطالعه به منظور مقایسه توانایی کانی‌های زئولیت سمنان و سپیولیت یزد در حذف عناصر سرب و کادمیوم از محلول‌های آلوده به این عناصر، همچنین برآورد رفتار جذبی کانی‌های زئولیت و سپیولیت برای عناصر سرب و کادمیوم انجام شد.

۲. مواد و روش بررسی

۲.۱. آماده‌سازی نمونه‌های کانی

کانی زئولیت مورد استفاده در این تحقیق از معدن سیاه‌زاغ سمنان و نمونه سپیولیت مورد استفاده مربوط به معدنی در حوالی شهرستان یزد است. کانی‌های مورد مطالعه پیش از استفاده در آزمایش‌های جذب ابتدا با آسیاب سنگ‌شکن پودر، سپس از الک ۰/۱ میلی‌متر (۱۴۰ مش) عبور داده شدند. برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی کانی‌های مورد مطالعه از قبیل pH (با استفاده از دستگاه pH متر در عصاره اشباع)، ظرفیت تبادل کاتیونی از روش اشباع‌سازی با استات سدیم (Thomas, 1982) و تجزیه عنصری به روش XRF تعیین شدند. همچنین، به منظور تعیین درصد خلوص، از کانی‌های مورد مطالعه نمونه پودری تهیه و ترکیب کانی‌شناسی آن‌ها از طریق دستگاه پراش سنج اشعه ایکس فیلیپس مدل PW-1840 تعیین شد.

این تحقیق در آزمایشگاه دانشگاه شهید چمران اهواز در سال ۱۳۹۰ انجام گرفت. به منظور نیل به اهداف این مطالعه، ابتدا مقدار ۰/۵ گرم از کانی‌های زئولیت و سپیولیت در ظروف ۸۰ میلی‌لیتری ریخته، سپس مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های با غلظت (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) کادمیوم و سرب (به صورت تک‌عنصری) با pH برابر ۵ به آن‌ها اضافه شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۴ ساعت برای رسیدن به حالت تعادل در دمای 25 ± 3 درجه سانتی‌گراد نگهداری و به منظور تسریع فرایند جذب با شدت ۲۰۰ دور در دقیقه روی شیکر تکان داده شد. نمونه‌های مورد مطالعه سپس در دور ۳۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و عصاره حاصل صاف شدند.

کانی‌های سیپولیت جایگزینی Si در لایه ۴ و جبهی به وسیله Al یا Fe بسیار اندک است و منیزیوم ۹۰ تا ۱۰۰ درصد از موقعیت‌های ۸ و جبهی را اشغال می‌کند. بنابراین، انتظار می‌رود در این کانی مقادیر بسیاری منیزیوم وجود داشته باشد که این نکته در نتایج تجزیه عنصری این کانی (جدول ۱) قابل ملاحظه است. میزان عنصر منیزیوم در کانی سیپولیت ۲۶/۴۸ درصد است که این میزان در کانی زئولیت بسیار اندک و ۰/۷۹ درصد تعیین شده است. در مقابل، مقدار Al_2O_3 در نمونه زئولیت ۱۱/۰۲ درصد و مقدار SiO_2 آن برابر ۶۱/۹۱ درصد است. اهمیت این دو ترکیب از آن جهت است که ظرفیت کلی تعویض یون‌ها را نشان می‌دهد که تابعی از نسبت SiO_2 به Al_2O_3 است.

جدول ۱. تجزیه عنصری کانی‌های زئولیت و سیپولیت

سیپولیت	زئولیت	عناصر
۵۶/۳۰	۶۱/۹۱	SiO_2
۰/۲۳	۱۱/۰۲	Al_2O_3
۰/۰۱	۰/۹۹	Fe_2O_3
۰/۲۱	۰/۳۲	CaO
۰/۰۱	۶/۷۵	Na_2O
۰/۰۱	۲/۴۷	K_2O
۲۶/۴۸	۰/۷۹	MgO
۰/۰۰	۰/۱۷	TiO_2
۰/۰۰	۰/۰۰	MnO
۰/۰۰	۰/۰۱	P_2O_5
۰/۰۰	۰/۰۰	SO_3
۱۶/۰۱	۱۴/۳۴	LOI*
۹۹/۴۴	۹۸/۷۸	Total

* LOI (Loss on Ignition) = کاهش وزن در اثر احتراق

شکل ۱ نتایج حاصل از مطالعه پراش نگاشت‌های پرتو ایکس کانی‌های زئولیت و سیپولیت را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس در کانی سیپولیت (شکل ۱ الف) نمایانگر پیک قوی در محل ۱/۲۰۵ نانومتر است که فراوانی

با استفاده از پارامترهای اصلی معادله لانگمویر پارامتر بعدی به نام پارامتر تعادلی (R_L) تعریف می‌شود (رابطه ۳). این پارامتر در واقع مطلوبیت جذب عناصر سرب و کادمیوم را از طریق کانی (جاذب) نشان می‌دهد.

$$R_L = \frac{1}{(1 + KC_0)} \quad (3)$$

که در رابطه بالا K ثابت تمایل جذب عناصر سرب و کادمیوم (لیتر بر میلی‌گرم) و C_0 بیشترین غلظت اولیه اعمال شده (میلی‌گرم بر لیتر) است.

شکل خطی معادله فروندلیش نیز از رابطه ۴ به دست می‌آید:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

که در آن K_f ضریب توزیع ($l\ g^{-1}$) و n شدت جذب (بدون واحد) است.

۳. نتایج و بحث

از آنجا که بخشی از فرایند جذب متأثر از خصوصیات جاذب (کانی‌های مورد مطالعه) است، پیش از ارائه نتایج مربوط به آزمایش‌های جذب، نتایج حاصل از مطالعه خصوصیات این کانی‌ها بررسی می‌شود.

۱.۳. مشخصات زئولیت و سیپولیت مورد استفاده

میزان CEC نمونه زئولیت $177\ cmol(+)\ kg^{-1}$ و pH (گل اشباع) آن ۷/۴۷ به دست آمد. در خصوص کانی سیپولیت نیز میزان CEC $8/5\ cmol(+)\ kg^{-1}$ و مقدار pH آن ۸/۵۸ (گل اشباع) به دست آمد. Zorpas و همکاران (۲۰۰۰) در تحقیق خود ظرفیت تبادل کاتیونی یک نمونه زئولیت منطقه اوروکس در شمال یونان را ۱۷۰ سانتی‌مول در هر کیلوگرم کانی تعیین کردند. Alvarez-Ayuso و همکاران (۲۰۰۳) نیز مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی کانی سیپولیت منطقه اوررا در اسپانیا را ۱۳/۳ سانتی‌مول در هر کیلوگرم کانی گزارش کردند.

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری نمونه زئولیت و سیپولیت مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. در

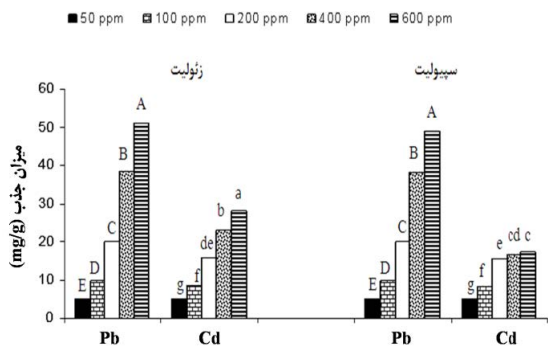
۲.۳. تأثیر غلظت اولیه محلول کادمیوم و سرب

جدول ۱ نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارها در جذب عناصر سنگین سرب و کادمیوم در کانی‌های زئولیت و سیپولیت مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، تأثیر کلیه فاکتورهای آزمایشی شامل نوع و غلظت عنصر، نوع کانی و اثر متقابل بین این عوامل معنی‌دار است. به عبارت دیگر، کلیه پارامترهای آزمایشی در فرایند جذب عناصر سرب و کادمیوم در مطالعه حاضر تأثیر گذارند.

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارها در جذب عناصر سنگین سرب و کادمیوم در کانی‌های مورد مطالعه

F	میانگین مربعات	درجه آزادی	منبع تغییرات
۷۳/۹***	۴۴۳۰/۸	۱	فاکتور کانی
۱/۹ ^{ns}	۱۱۳/۱	۲	تکرار
۴۰۰/۰***	۲۳۹۵۳۹۱/۱	۵	غلظت عنصر
۲۲۴/۰***	۱۳۴۵۱/۴	۱	نوع عنصر
۳۰/۵***	۱۸۳۱/۴	۵	کانی × غلظت عنصر
۴۱/۷***	۲۵۰۲/۰	۱	کانی × نوع عنصر
۶۸۱/۰***	۴۰۷۹۰/۰	۵	غلظت × نوع عنصر
۱۵/۲***	۹۰۷/۷	۵	کانی × نوع عنصر × غلظت عنصر
-	۵۹/۸	۴۶	خطا
-	-	۷۱	کل

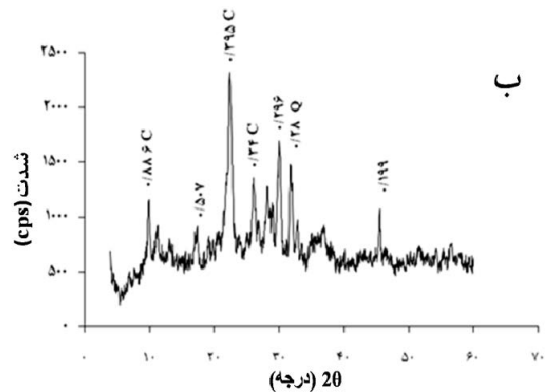
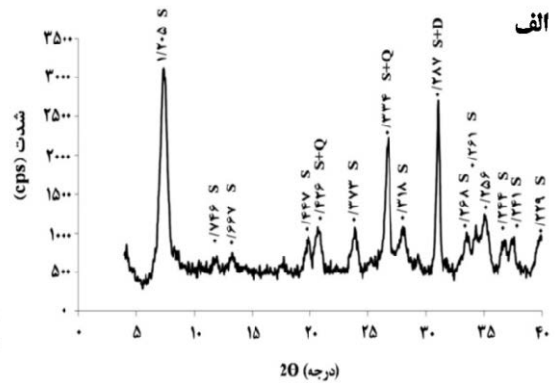
***معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۰۱ ns غیر معنی‌دار



شکل ۲. تأثیر غلظت اولیه محلول در جذب کادمیوم از طریق زئولیت و سیپولیت

(برای هر عنصر حروف غیر مشابه نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد است)

و خلوص زیاد کانی سیپولیت در نمونه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. سایر پیک‌های مربوط به این کانی با شدت متوسط در محل‌های ۰/۴۴۹، ۰/۴۲۹، ۰/۴۰۲، ۰/۳۷۴، ۰/۳۳۴ و ۰/۳۱۸ نانومتر (Singer, 1989) در شکل ۱ الف مشاهده می‌شود. در خصوص کانی زئولیت نیز الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۱ ب) کانی پیک قوی در محل ۰/۳۹۵ نانومتر را نشان می‌دهد که قوی‌ترین پیک کانی است و درجه خلوص و تبلور قابل توجه نمونه زئولیت مورد استفاده در این تحقیق را تأیید می‌کند. کلینوپتیلولیت-سدیم دارای پیک‌های ۰/۳۹۷، ۰/۳۹۹ و ۰/۳۹۱ است. بنابراین، کانی زئولیت مورد بررسی از نوع کلینوپتیلولیت است. در تجزیه عنصری کانی میزان سدیم این کانی تقریباً ۳ برابر میزان پتاسیم آن به دست آمد که این می‌تواند دلیلی بر سدیمی بودن کلینوپتیلولیت باشد.



شکل ۱. پراش نگاشت‌های پرتو ایکس مربوط به نمونه پودری زئولیت (الف) و سیپولیت (ب). اعداد قله‌ها بر حسب نانومتر ارائه شده‌اند. (S: سیپولیت، Q: کوارتز، C: کلینوپتیلولیت)

توجه اعلام کردند و علت را به ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد این کانی نسبت دادند.

شکل ۲ همچنین نشان می‌دهد که مقدار جذب کادمیوم نسبت به سرب در هر دو کانی مورد مطالعه کمتر است. به عبارت دیگر، هر دو کانی سپیولیت و زئولیت تمایل بیشتری برای جذب سرب نسبت به کادمیوم نشان می‌دهند. میزان جذب برای همه کاتیون‌ها و در برابر همه جاذب‌ها یکسان نیست. بر این اساس، تمایل به جذب سرب از طریق کانی‌های مورد مطالعه در مقایسه با عنصر کادمیوم شدیدتر است به طوری که در غلظت ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر همچنان تفاوت در میزان جذب سرب معنی‌دار است. جذب بالاتر فلز سرب نسبت به کادمیوم می‌تواند به دلیل بزرگ‌تر بودن کاتیون سرب و در نتیجه شعاع هیدراته کوچک و انرژی آبپوشی کم آن نسبت به کادمیوم حادث شده باشد (انصاری مهابادی، ۱۳۸۲). Farrah and Pickering (1977) و Turan (2005) نیز در مطالعات خود جذب بیشتر سرب نسبت به کادمیوم را گزارش کردند.

۴. مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیش

برای توصیف فرایند جذب روی سطوح کانی، مدل‌هایی وجود دارد که بر پایه تعادل استوارند (حسین پور، ۱۳۸۷). از جمله مهم‌ترین این مدل‌ها می‌توان به معادلات لانگمویر و فروندلیش اشاره کرد.

نتایج برآزش داده‌های حاصل از جذب کادمیوم و سرب در کانی‌های مورد مطالعه به وسیله معادله لانگمویر و فروندلیش در جدول ۳ و در کردارهای ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تغییرات ضریب تبیین در مدل لانگمویر در دامنه ۰/۹۹ - ۰/۹۸ بود و ضرایب تبیین مدل فروندلیش بین ۰/۹۷ - ۰/۹۱ به دست آمد. با توجه به ضرایب تبیین به دست آمده هر دو مدل قادر بودند داده‌ها را توصیف کنند، اما مدل لانگمویر برآزش بهتری با داده‌های جذب سرب و کادمیوم نشان داد. Wang و همکاران (2007) نیز با برآزش دو مدل لانگمویر و

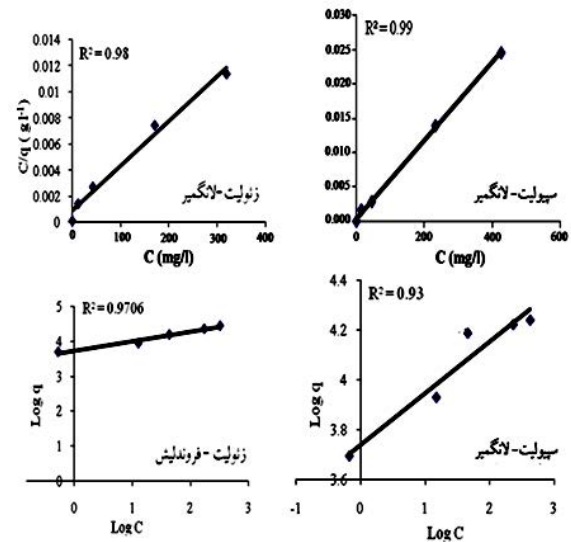
شکل ۲ تأثیر غلظت کادمیوم و سرب را در جذب این عناصر از طریق کانی‌های سپیولیت و زئولیت نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت عناصر سرب و کادمیوم محلول، مقدار جذب افزایش می‌یابد، اما در غلظت‌های بیشتر روند افزایش جذب نسبت به سایر غلظت‌ها کاهش یافته است. با توجه به اینکه مقدار جاذبی (کانی) که در تماس با محلول‌های آلوده به این عناصر است و تعداد مکان‌های جذب فعال روی جاذب ثابت است، لذا به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت عناصر کادمیوم و سرب مکان‌های جذب به تدریج اشغال شوند و مقدار جذب این عناصر روی کانی‌های مورد مطالعه کاهش یابد (سیاح‌زاده و بادکوبی، ۱۳۸۳). Wang و همکاران (۲۰۰۷) در تحقیقات خود دریافتند میزان جذب با افزایش غلظت تعادلی کادمیوم و روی افزایش می‌یابد تا جایی که به میزان ثابت در بیشترین غلظت تعادلی برای خاک‌ها می‌رسد. آن‌ها بیان کردند که مقدار جذب تا جایی افزایش می‌یابد که مکان‌های خالی جذب کاملاً از طریق ماده جذب شده اشغال شوند. این نشان می‌دهد که میزان جذب در غلظت‌های کمتر، بیشتر است و با افزایش غلظت کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود میزان جذب کانی زئولیت نسبت به کانی سپیولیت بیشتر است. این بیشتر بودن را می‌توان به علت ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر این کانی در مقایسه با کانی سپیولیت نسبت داد. جذب عناصر سنگین به وسیله کانی‌های زئولیت زیاد بود که با توجه به ساختار ویژه فضایی این کانی دلایل آن را می‌توان CEC زیاد در این کانی و ایفای نقش زئولیت به‌منزله لیگاند تک‌دندانه‌ای یا چنددندانه‌ای بزرگ‌حلقه، برای یون‌های فلزی نام برد، به این صورت که فلزات واسطه می‌توانند از طریق کثوردینه‌شدن با اکسیژن‌های شبکه زئولیت‌ها خود را در این شبکه مستقر کنند.

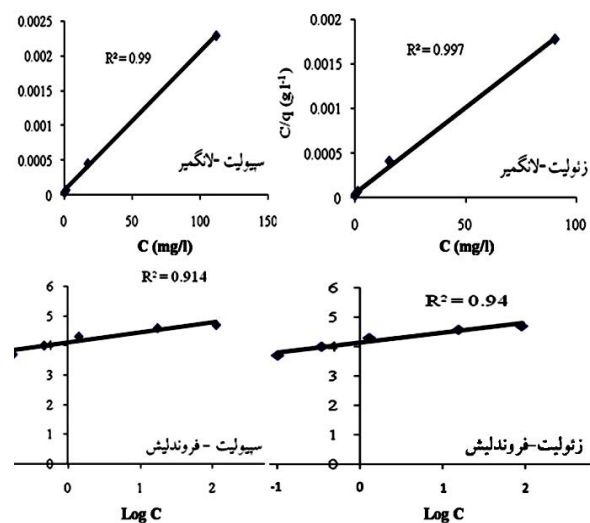
انصاری مهابادی و همکاران (۱۳۸۲) نیز در مطالعه خود که روی دو نمونه زئولیت سمنان و فیروزکوه انجام دادند میزان جذب عنصر سرب از طریق این کانی‌ها را قابل

حداکثر سرب جذب‌شده (b) به وسیله کانی‌های زئولیت و سپیولیت به ترتیب ۵۲/۶۳ و ۵۰ میلی‌گرم بر گرم و حداکثر کادمیوم جذب‌شده به وسیله کانی‌های مذکور (زئولیت و سپیولیت) به ترتیب ۲۹/۴ و ۱۹/۲ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. بیشتر بودن مقدار پارامتر b در خصوص جذب عناصر سرب و کادمیوم از طریق کانی زئولیت نسبت به سپیولیت نشان می‌دهد که احتمالاً در فرایند جذب عناصر ذکر شده روی کانی زئولیت تعداد گروه‌های عامل بیشتری درگیرند و فرایند جذب این عناصر روی کانی زئولیت به صورت اختصاصی انجام می‌شود. Garau و همکاران (2007) همچنین، توانایی زیاد کانی زئولیت مورد مطالعه خود را با مکانیسم جذب روی شبکه ۴ وجهی کانی توجیه کردند. این در حالی است که بر اساس نتایج مطالعه حاضر جذب عناصر بالا روی کانی سپیولیت با استفاده از مکانیسم تبادل یونی توجیه‌شدنی است. Turan و همکاران (2005) در بررسی توانایی کانی‌های زئولیت و سپیولیت در حذف سرب از محلول‌های آلوده به این عنصر، مکانیسم جذب هر دو کانی را تبادل کاتیونی و رسوب به صورت هیدروکسید سرب گزارش کردند. Ponizovsky and Tsadilas (2003) قابلیت جذب سرب از طریق یک نمونه کلینوپتیلولیت مربوط به معدنی در بلغارستان را بررسی کردند و دریافتند که حداکثر جذب سرب از طریق این کانی در برازش مدل لانگمویر ۳۶ میلی‌گرم بر گرم است. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب عنصر سرب در مطالعه حاضر (۵۲/۶۳ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به مطالعه Ponizovsky and Tsadilas (2003) نشان می‌دهد که توانایی نمونه ایرانی در حذف آلاینده سرب به علت ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر آن است. میزان ظرفیت تبادل کاتیونی کانی کلینوپتیلولیت بلغارستان ۱۱۸ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم کانی است در حالی که میزان ظرفیت تبادل کاتیونی کانی زئولیت سمنان مورد استفاده در

فروندلش بر داده‌های جذب کادمیوم روی پالیگورسکیت دریافتند که هر دو مدل به خوبی فرایند جذب کادمیوم از طریق کانی پالیگورسکیت را توصیف می‌کنند. برازش بهتر داده‌های جذب عناصر سرب و کادمیوم با مدل لانگمویر می‌تواند نشان‌دهنده توزیع همگن مکان‌های جذب در سطوح فعال مربوط به این دو کانی باشد. Alvarez-Ayuso و همکاران (2003) نیز اظهار داشتند که مدل لانگمویر به خوبی جذب عناصر روی و کادمیوم را روی سطوح تبادلی کانی سپیولیت توجیه می‌کند.



شکل ۳. برازش مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلش بر جذب سرب روی زئولیت و سپیولیت



شکل ۴. برازش مدل‌های جذب لانگمویر بر جذب کادمیوم روی زئولیت و سپیولیت

جدول ۳. ثابت‌های جذب و ضرایب همبستگی هم‌دمای لانگمویر برای عناصر سرب و کادمیوم

کانی	عنصر	b (mg g ⁻¹)	K (l mg ⁻¹)	R _L	r ²
زئولیت	سرب	۵۲/۶	۰/۴۰۰	۰/۰۰۴	۰/۹۹
	کادمیوم	۲۹/۴	۰/۰۳۸	۰/۰۴۰	۰/۹۸
سپیولیت	سرب	۵۰/۰	۰/۳۸۰	۰/۰۰۴	۰/۹۹
	کادمیوم	۱۹/۲	۰/۰۸۰	۰/۰۲۰	۰/۹۹

همچنین، نتایج حاصل از برازش مدل فروندلیش روی داده‌های جذب عناصر سرب و کادمیوم در جدول ۴ نشان داده شده است. ثابت توانی فروندلیش برای کانی‌های زئولیت و سپیولیت در جذب سرب به ترتیب ۲/۹۷ و ۲/۹۴ و در جذب کادمیوم به ترتیب ۳/۶ و ۴/۵ به دست آمد. بر اساس تئوری جذب فروندلیش، مقادیر n بین ۱ تا ۱۰ می‌توانند نشان‌دهنده جذب مطلوب عنصر روی کانی باشند (Essington, 2004). ایشان معتقدند که ثابت 1/n می‌تواند ناهمگنی سطح جذب‌کننده را نشان دهد، به طوری که هر چه این نسبت به سمت ۰ گرایش یابد ناهمگنی و تنوع مکان‌های جذب افزایش می‌یابد و با نزدیک شدن آن به سمت ۱، سطح جذب‌کننده همگن‌تر خواهد شد. در مقابل، چنانچه این نسبت معادل واحد باشد معادله فروندلیش به هم‌دمای خطی تبدیل می‌شود و نشان‌دهنده همگن بودن مکان‌های جذب در سطح است و با افزایش غلظت آلاینده میزان جذب به صورت خطی افزایش می‌یابد. باید توجه داشت که با استفاده از معادله فروندلیش نمی‌توان حداکثر جذب یک عنصر را روی جذب پیش‌بینی کرد.

جدول ۴. ثابت‌های جذب و ضرایب همبستگی هم‌دمای فروندلیش برای عناصر سرب و کادمیوم

کانی	عنصر	K _F (l g ⁻¹)	n	r ²
زئولیت	سرب	۱۳/۶۰	۲/۹۷	۰/۹۴
	کادمیوم	۵/۳۷	۳/۶۲	۰/۹۷
سپیولیت	سرب	۱۲/۳۸	۲/۹۴	۰/۹۱
	کادمیوم	۵/۴۰	۴/۵۰	۰/۹۳

پژوهش حاضر ۱۷۷ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم کانی تعیین شد.

ثابت تمایل جذب کادمیوم (K) در زئولیت و سپیولیت به ترتیب ۰/۰۳ و ۰/۰۸ و برای سرب به ترتیب ۰/۴ و ۰/۳۸ تعیین شد. از آنجا که K ثابت انرژی پیوند است، مقدار بیشتر پارامتر K نشان‌دهنده جذب در سطوح با انرژی جذب بیشتر و با ثابت‌های تفکیک پایین است. این بدین معنی است که کادمیوم با انرژی ضعیف‌تری روی سطوح جذب قرار می‌گیرد. این در حالی است که شکستن پیوند سرب با مولکول‌های آب واقع بر سطوح تبادل‌ی کانی‌های مورد مطالعه به انرژی بیشتری نیاز دارد. همچنین، با مقایسه مقادیر پارامتر K مشخص می‌شود که عنصر سرب نسبت به سپیولیت به جذب روی سطوح زئولیت تمایل بیشتری دارد.

همان‌گونه که پیش‌تر نیز به آن اشاره شد، مقادیر پارامترهای ضروری هم‌دمای لانگمویر به وسیله فاکتور بدون واحدی به نام پارامتر تعادلی (R_L) قابل تحلیل اند. در صورتی که مقدار تعادلی معادل صفر به دست آید فرایند جذب برگشت‌ناپذیر است و در صورتی که مقدار این پارامتر در محدوده اعداد ۰ و ۱ به دست آید مطلوبیت فرایند جذب را نشان می‌دهد. در مقابل، بیشتر بودن مقدار پارامتر تعادلی از واحد نشان‌دهنده نامطلوب بودن فرایند جذب است. همان‌گونه که جدول ۳ نشان می‌دهد مقادیر این پارامتر برای عناصر کادمیوم و سرب بین ۰ و ۱ به دست آمد (جدول ۳) که این نشان‌دهنده مطلوبیت جذب این عناصر به وسیله کانی‌های زئولیت و سپیولیت است. به عبارت دیگر این کانی‌ها قادرند در حد قابل قبولی عناصر سرب و کادمیوم را از محلول‌های آبی حذف کنند. Hossain و همکاران (2011) نیز در بررسی حذف مس از محلول‌های آبی از طریق نمونه جاذب آلومینا، مقدار پارامتر R_L را برای این جاذب ۰/۰۶ به دست آوردند و بیان داشتند که جذب عنصر مس از محلول‌های آلوده به این عنصر به صورت برگشت‌ناپذیر و مطلوب است.

کادمیوم از طریق کانی‌ها با افزایش غلظت اولیه محلول افزایش می‌یابد. مدل لانگمویر فرایند جذب را نسبت به مدل فروندلیش بهتر توصیف کرد. حداکثر ظرفیت جذب برای سپیولیت یزد در جذب کادمیوم ۱۹/۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که نسبت به نمونه‌های سپیولیت سایر کشورها دارای حداکثر ظرفیت جذب بیشتری است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که در بین عنصرهای سرب و کادمیوم، سرب به علت اندازه مناسب و انرژی آبیوشی کمتر به وسیله کانی‌های سپیولیت و زئولیت با تمایل بیشتری جذب می‌شود. بر اساس نتایج این مطالعه، افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی سبب کاهش راندمان حذف آن‌ها می‌شود. لذا به منظور افزایش راندمان حذف آلاینده‌های مذکور از محلول‌های آبی به افزایش مقدار ماده جذب و در نتیجه افزایش سطوح فعال برای جذب این عناصر نیاز است. نتایج این مطالعه نشان دادند که کانی‌های زئولیت و سپیولیت می‌توانند در اصلاح خاک‌های آلوده به پساب‌های صنعتی و جلوگیری از انتقال آلاینده‌های سرب و کادمیوم به آب‌های زیرزمینی استفاده شوند. همچنین، بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه به نظر می‌رسد کانی‌های زئولیت و سپیولیت می‌توانند با نگره‌داشت فلزات سنگین سرب و کادمیوم به صورت تبدالی و رسوب روی سطوح خود از جذب آن‌ها به وسیله گیاهان جلوگیری کنند.

پارامتر دیگری که در معادله فروندلیش می‌توان به آن اشاره کرد ثابت K_f است. در واقع، مقدار K_f گزینش‌پذیری جذب فلزات را نشان می‌دهد که بر اساس مقادیر به‌دست‌آمده این پارامتر (جدول ۴) ترتیب گزینش‌پذیری جذب عناصر به صورت سرب < کادمیوم است. به عبارت دیگر، این کانی‌ها تمایل دارند که در صورت وجود عناصر سرب و کادمیوم، سرب را به میزان بیشتری جذب کنند. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که کانی زئولیت ظرفیت جذب بسیاری برای سرب دارد. برای کاتیون‌های با ظرفیت یکسان، قدرت جذب به وسیله شعاع هیدراته یون تعیین می‌شود. هر چه شعاع یونی بیشتر باشد، شعاع هیدراته کم‌تر می‌شود و قدرت جذب افزایش می‌یابد. Wahba and Zaghoul (2007) در مطالعه خود روی کانی‌های مونتموریلونیت، کائولینیت و کلسیت، بیشترین میزان جذب را برای سرب به دست آوردند. Peric و همکاران (2004) نیز در تحقیق خود جذب کاتیون‌های سرب، مس و روی را به وسیله زئولیت طبیعی بررسی کردند و اظهار داشتند که ظرفیت جذب سرب از طریق کانی زئولیت ۲ برابر کاتیون‌های مس و روی است.

۵. نتیجه‌گیری

در این مطالعه حذف سرب و کادمیوم از طریق کانی زئولیت سمنان و سپیولیت یزد تحت شرایط گوناگون بررسی شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب سرب و

منابع

- انصاری مهابادی، آ. ۱۳۸۲. «بررسی اثر کانی‌های زئولیت در جذب کادمیوم در محلول‌های آبی»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- حجتی، س؛ خادمی، ح. ۱۳۹۲. «بررسی برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و کانی‌شناسی ذخایر سپیولیت شمال شرق ایران»، مجله علوم زمین.
- حسین‌پور، ع. ر. ۱۳۸۷. شیمی و حاصل‌خیزی خاک (چاپ اول)، انتشارات دانشگاه پیام نور، ۲۱۴ صفحه.
- حمیدپور، م. ۱۳۸۸. «جذب و واجذب کادمیوم و سرب به وسیله کانی‌های بنتونیت و زئولیت»، رساله دکتری خاک‌شناسی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

- سیاح‌زاده، الف؛ بادکوبی، الف. ۱۳۸۳. «حذف یون‌های محلول کروم با استفاده از خاکستر و کربن چوب صنوبر به عنوان جاذب»، مجله بین‌المللی علوم مهندسی، ۱۵(۱): ۱۵-۲۶.
- کاظمیان، ح. ۱۳۷۸. «آمایش پسماندهای رادیواکتیو منابع حاصل از محصولات شکافت اورانیوم طبیعی»، رساله دکترای شیمی تجزیه، دانشکده شیمی دانشگاه اصفهان.
- کاظمیان، ح؛ فقیهیان، ح. ۱۳۷۷. «بررسی امکان استفاده از زئولیت‌های طبیعی ایران جهت حفظ و افزایش رطوبت خاک و نیز تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی»، نهمین همایش کمیته آبیاری و زهکشی ایران، صفحات ۱۲۲-۱۳۳.
- موحدیان عطار، ح؛ ابراهیمی، ا. ۱۳۸۲. «ارزیابی کارایی زئولیت‌های طبیعی و رزین‌های مصنوعی در حذف یون‌های نیکل، روی و مس از فاضلاب‌های صنعتی»، مجله پژوهش در علوم پزشکی، ۸: ۷۶-۸۰.
- Alvarez-Ayuso, E. Garcia-Sánchez, A. and Querol, X. 2003. Purification of metal electroplating wastewaters using zeolites. *Water Research* 37: 4855-4862.
- Essington, M. E. 2004. *Soil and water chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Farrah, H. and Pickering, W. F. 1977. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Australian Journal Chemistry* 30: 1417-1422.
- Garau, G. Castaldi, P. Santona, L. Deiana, P. and Melis, P. 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 142: 47-57.
- Hossain, M. A. Ngo, H. H. Gue, W. S. and Nguyen, T. V. 2011. Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater: Experiments and sorption models. *Bioresource Technology* 1-5.
- Kragovic, M. Dakovic, A. Sekulic, Z. Trgo, M. Peric, P. and Gatta, G. D. 2011. Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe (III)-modified zeolite. *Applied Surface science* pp 1-7.
- Peric, J. Trgo, M. and Vukojevic Medvidovic, N. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* 38: 1893-1899.
- Ponizovsky A. A and Tsadilas C. D. 2003. Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect. *Geoderma* 115: 303-312.
- Shivani, M. Kalbasi, M. Shariatmadari, H. Nourbakhsh, F. and Najafi, B. 2006. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspension: Isotherm hysteresis. *Chemosphere* 65: 2178-2184.
- Singer, A. 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals. pp 829-872. In J. B. Dixon, S. B. Weeds (Eds). *Minerals in soil Environments*. 2nd Ed. SSSA Book Ser.1. SSSA, Madison, WI.
- Thomas, G. W. 1982. Exchangeable cations. pp 159-164. In: Page, A. L. et al. (Eds). *Methods of Soil Analysis*, ASA, SSSA, Madison, WI.
- Turan M, Mart U, Yuksel B. and Celik M.S. 2005. Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite. *Chemosphere* 60: 1487-1492.
- Wahba, M. M. and Zaghoul, A. M. 2007. Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil minerals. *J. Appl. Sci. Res.* 3 (6): 421-426.
- Wang, W. Chen, H. and Wang, A. 2007. Adsorption characteristics of Cd(II) form aqueous solution onto activated palygorskite. *J. Separ. Purifi. Techno.* 55: 157-164.
- Zorpas, A. A. Constantinides, T. Vlyssides, A.G. Haralambous, I. and Loizidou, M. 2000. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Biological Technology* 72:113-119.