

## بررسی کارایی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت در حذف فلز کادمیوم از محلول های آبی و تعیین ایزوترم های جذب

محمدجواد احمدی<sup>۱</sup>، سهند جرفی<sup>۱\*</sup>، افشین تکستان<sup>۱</sup>، نعمت الله جعفرزاده حقیقی فرد<sup>۱</sup>

۱) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۷

### چکیده

**مقدمه:** امروزه، خطرات بالقوه وجود فلزات سنگین سمی در محیط زیست برای سلامتی بشر به خوبی شناخته شده است. کادمیوم یکی از مهم ترین فلزات سنگین است که وجود آن در محیط های آبی نگرانی های بسیاری را به دلیل سمیت بالا در غلظت های پایین و قابلیت تجمع در بافت های زنده ایجاد کرده است. روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین مطالعه شده اما استفاده از جاذب های ارزان قیمت برای حذف این فلزات در سال های اخیر توسعه پژوهشگران مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق حذف فلز کادمیوم توسط زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار گرفته است.

**مواد و روش ها:** آزمایشات به صورت ناپیوسته با زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت انجام گردیده است. برای تعیین ویژگی های زئولیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه پراش نگار اشعه X (XRD) استفاده شده است. تاثیر پارامترهای pH (۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲)، زمان تماس (۳۰، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۹، ۶ دقیقه)، مقدار جاذب (۲، ۱، ۰، ۰/۸، ۰/۵، ۰/۲ گرم) و غلظت یون فلزی (۱۰۰، ۵۰، ۱۰ میلی گرم بر لیتر) بر کارایی حذف کادمیوم و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفته اند.

**یافته های پژوهش:** بر اساس نتایج به دست آمده از فرآیند جذب کادمیوم، pH ۶ با راندمان حذف ۸۳/۳ درصد و زمان تعادل ۹۰ دقیقه با راندمان حذف ۹۳/۱ درصد به دست آمده است. همان طور که انتظار می رفت مقدار کادمیوم جذب شده با افزایش غلظت کادمیوم، کاهش یافت. از بین دو مدل ایزوترم لانگمویر و فرونالیچ، مدل لانگمویر، a.

**بحث و نتیجه گیری:** نتایج مطالعه حاضر نشان داده است که زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت می تواند به عنوان یک جاذب کارآمد و ارزان جهت حذف کادمیوم از محیط های آبی به کار رود.

**واژه های کلیدی:** زئولیت طبیعی، جذب سطحی، کادمیوم، ایزوترم جذب

\*نویسنده مسئول: گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

Email: Sahand369@yahoo.com

## مقدمه

شده و از فاز محلول خارج می شوند سپس از روی سطح به منافذ فاز جامد منتقل می شوند. یکی از جاذب هایی که بسیار برای جذب یون فلزات سنگین و جذب ترکیبات آلی به کار گرفته شده است زئولیت ها می باشند(۱).

حفره های ریز و سطح نسبتاً بالای زئولیت ها باعث شده است که این مواد به طور گسترده در برنامه های کاربردی نیازمند به تبادل یونی، جذب کننده های سطحی، کاتالیزور، و بسترهای جداسازی به خوبی استفاده شوند(۹). زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت دارای یک ساختمان سه بعدی است که ساختار مولکولی تپیک آن  $(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3[AlO_2]_6(SiO_2)_{30} \cdot 24H_2O$  شناخته شده است. ظرفیت تبادل کاتیونی آن ها بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ meq/100 g (meq/100 g) متغیر است و تمایل فراوانی برای جذب کاتیون ها در شبکه سه بعدی خود دارند(۱۱).

تحقیقی توسط حسین مبتکر و حسین کاظمیان (۱۳۸۴) بر روی کاربرد زئولیت های P و A کلینوپتیلولیت طبیعی ایران برای حذف کاتیون های سنگین سرب، روی، کادمیوم و نیکل از پساب های شبیه سازی شده را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که میزان تعویض یونی سرب بهتر از سایر کاتیون ها بود و افزایش دما و pH تاثیر زیادی در بهبود آن نداشت. در مورد کاتیون کادمیم نیز نتیجه های خوبی حاصل شد و مشخص شد که با افزایش دما میزان تعویض آن بهبود می یابد و کاهش pH از میزان تعویض می کاهد(۱۲).

تحقیقی توسط فاطمه بابائی و همکاران (۱۳۹۰) بر روی جذب رقابتی روی، کادمیوم و سرب توسط زئولیت طبیعی سمنان در دو غلظت ۱۰ و ۱۰۰ PPM را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که در غلظت ۱۰ PPM رقبابت جذب کادمیوم را در مقایسه با دو فلز دیگر بیشتر کاهش داد و جذب روی و سرب یکسان بود و در غلظت ۱۰۰ PPM جذب سرب بیشتر از روی و آن نیز بیشتر از کادمیوم شد(۱۳).

تحقیقی توسط یو فای تاؤ و همکاران (۲۰۱۰) در چین بر روی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت در حذف سرب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که ظرفیت جذب سرب در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد برابر  $7 mg/g$  به دست آمده بود، زمان تعادل برابر با ۲ ساعت حاصل شده بود و نتایج با ایزوترم لانگمویر بهتر توصیف شده است(۲۰). تحقیقی توسط کوکاواها و اورهان کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت در حذف فلزات سنگین کادمیوم، کبالت، سرب و کروم از محلول های آبی توسط زئولیت کلینوپتیلولیت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق

آلدگی فلزات سنگین به عنوان یکی از مهم ترین عامل برای ایجاد مشکلات زیست محیطی در نظر گرفته شده است(۵). فاضلاب صنایع عمدها شامل سطح بالایی از فلزات سنگین می باشد که تصفیه آن قبل از دفع برای جلوگیری از آلدگی آب ضروری می باشد(۳).

فلزات سنگین نه تنها دارای پتانسیل خطرزایی برای سلامت انسان، بلکه به دلیل پایدار بودن، سمیت و تجمع پذیری در محیط زیست برای موجودات زنده نیز بسیار خطرناک می باشند(۲). این یون های فلزی سمی باعث ناراحتی های جسمی و گاهی اوقات بیماری های تهدیدکننده زندگی انسان از جمله آسیب غیر قابل برگشت به سیستم حیاتی بدن را دارا هستند(۴، ۱۴).

کادمیوم یکی از فلزات سنگین سمی با بزرگ ترین خطر برای انسان و محیط زیست است. این فلز باعث صدمه به کلیه، بیماری های استخوان و سرطان می شود(۷). از بیماری های رایج در اثر جذب عنصر کادمیوم در بدن انسان، می توان به بروز بیماری های ریوی و تنفسی، مشکلات کلیوی و مجاری ادراری، مسمومیت و ورم معده، بیماری های کبدی، سرطان پروستات در مردان و ضایعات استخوانی در زنان اشاره نمود(۶). از منابع مهم آلدود کننده محیط زیست کادمیوم، جریان های فاضلاب صنایع آبکاری، ذوب، رنگدانه های رنگ، باتری سازی، کودهای شیمیایی، استخراج معادن و صنایع آلیاژ می باشد(۷).

حداکثر غلظت مجاز کادمیوم در پساب های صنعتی تصفیه شده قابل تخلیه به آب های پذیرنده،  $0.25$  میلی گرم بر لیتر و حداکثر غلظت مجاز کادمیوم در آب شرب  $0.005$  میلی گرم بر لیتر است(۱۷).

ترسیب شیمیایی، اکسیداسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب سطحی بر روی کربن فعال و تبادل یونی معکوس تکنیک های اصلی برای تصفیه فاضلاب های آلدود حاوی فلزات سنگین می باشد. اما به نظر می رسد با توجه به وفور این ماده معدنی و هزینه کم آن، تبادل یونی توسط زئولیت های طبیعی روشی جذاب تر می باشد. علاوه بر این، زئولیت استفاده شده می تواند با هزینه مقرنون به صرفه دفع و یا بازیابی شود(۸).

روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان آن یکی از پرکاربردترین روش ها معرفی شده ایی است که در سال های اخیر مطالعات مختلف در زمینه حذف آلاینده ها با استفاده از این روش انجام گرفته است. در این روش فلزات سنگین محلول در فاز مایع در سطح فاز جامد جاذب، جذب

خارج شده و فضا برای ورود کاتیون ها از درون پساب ها به درون کانی مهیا شود(۱۰). آزمایشات به صورت ناپیوسته با دستگاه شیکر در دمای آزمایشگاهی ۲۶ تا ۲۶ درجه سلسیوس و سرعت اختلاط ۲۵ دور بر دقیقه با تهیه محلول های ۱۰۰ میلی لیتری با رئولیت انجام گردید. پارامترهای موثر بر میزان جذب که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته اند شامل pH اولیه سیستم از ۲ تا ۱۰، زمان تماس ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه، غلظت اولیه یون فلز ۱۰، ۵۰۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و تعیین زمان تعادلی جذب می باشد. پس از انجام آزمایشات با اضافه کردن اسید نیتریک غلیظ pH آن را به زیر ۲ می رسانیم و در یخچال تا زمان آنالیز نگهداری می کنیم. آنالیز نمونه ها توسط دستگاه جذب اتمی شعله ایی (مدل AAS vario6) انجام شد. نمونه ها طبق روش استاندارد متدهای آنالیز کادمیوم تهیه شد(۱۶).

ایزوترم های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال هستند. در این تحقیق داده های به دست آمده برای تعادل جذب با مدل های لانگموئر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. مقدار تعادل جذب فلز در محلول آبی با استفاده از فرمول زیر تعیین می شود:

$$qt = ms/m = (C_0 - Ce)V/m$$

برابر با مقدار یون فلزی جذب شده در حالت تعادل (با جاذب بیان می شود)،  $ms$  جرم فلز جذب شده،  $m$  جرم جاذب (g)،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی (mg/L)،  $V$  حجم غلظت به تعادل رسیده یون فلزی (mg/L)،  $Ce$  محلولی که در آن جذب اتفاق می افتد(۱۸).

رابطه ریاضی ایزوترم های فروندلیچ و لانگموئر به صورت زیر می باشد:

### ایزوترم فروندلیچ:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log(C_e)$$

که در آن  $q$  برابر میزان میلی گرم ماده جذب شده به ازای واحد وزن (۱ گرم) ماده جاذب،  $k_f$  عدد ثابت و  $n$  اعداد ثابت و  $C_e$  برابر غلظت تعادلی (پس از به تعادل رسیدن جذب) ماده جذب شونده است(۱۷).

### ایزوترم لانگموئر:

$$q_e = q_{max} b C_e / (1 + b C_e)$$

$b$  پارامتر ثابت لانگموئر،  $q_{max}$  حداکثر جذب،  $q$  ظرفیت جذب تعادلی و  $C_e$  برابر غلظت تعادلی (پس از به تعادل رسیدن جذب) ماده جذب شونده است(۱۸).

نشان داد که سرب و کبالت در غلظت کمتر از ۴ mg/L بازده حذف بین ۸۰-۱۰۰ درصد در حالی که در زمان مشابه بالاتر از ۷۰ درصد با زئولیت طبیعی بود. میزان حذف با افزایش غلظت اولیه کادمیوم افزایش پیدا می کند. غلظت تعادل در زمان ۶۰ دقیقه حاصل می شود و دوره تعادل به غلظت بستگی دارد(۱۵).

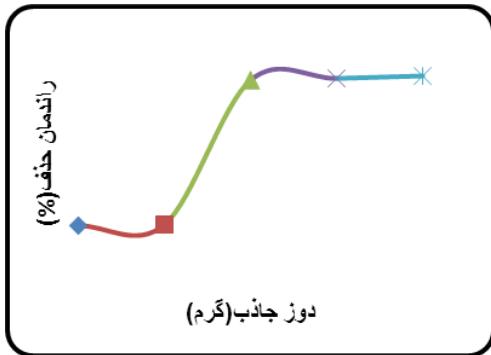
تحقیقی توسط اسپرینسکی و همکاران(۲۰۰۶) در لهستان بر روی کارابی رئولیت کلینوپتیلولیت در حذف فلزات سنگین کادمیوم، نیکل، مس و سرب از محلول های آبی انجام گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که تفاوت جزئی بین ظرفیت جذب کلینوپتیلولیت نسبت به سرب، مس و کادمیوم از محلول های تک-چندتکیبی ممکن است به دلیل مراکز فردی جذب زئولیت برای هر فلز باشد. حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم ۴/۲۲ mg/g در غلظت اولیه ۸۰ mg/L و برای سرب، مس و نیکل ۲۷/۷، ۲۵/۷ و ۱۳/۰۳ mg/g در غلظت اولیه ۸۰۰ می باشد. نتایج جذب با مدل لانگموئر و فروندلیچ مناسب می باشد(۱۸).

به طور کلی هدف از انجام این پژوهش ارائه یک روش مناسب و کارآمد برای حذف کادمیوم از آب و فاضلاب با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت می باشد.

### مواد و روش ها

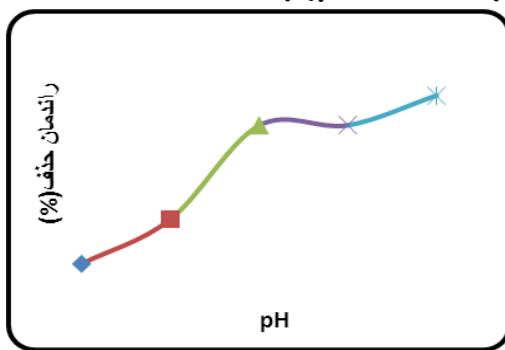
آزمایشات جذب در این تحقیق با استفاده از پساب سنتیک ساخته شده از مواد ساخت کارخانه مرک آلمان انجام گرفت. محلول استاندارد کادمیوم با استفاده از نیترات کادمیوم  $4\text{ آب}(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  تهیه شد. غلظت های مورد مطالعه برای کادمیوم در این طرح با توجه به غلظت معمول این فلز در پساب صنعتی انتخاب گردیده که به صورت روزانه تهیه گردید. محلول های تهیه شده با محلول  $\text{NaOH}$  و  $\text{HCl}$  و  $0/1\text{ mol/L}$  cyberscan eutech-instruments 5500 مولار تنظیم و با pH متر مدل 5500 instruments اندازه گیری شد. زئولیت های کلینوپتیلولیت مورد استفاده از شرکت معدنی افرازند تهیه و به آزمایشگاه انتقال داده شده است. پس از تهیه زئولیت، ابتدا نمونه جمع آوری شده، خرد شده و با استفاده از الک های استاندارد ASTM به اندازه مش ۴۰ دانه بندی می گردد(۱۴). به منظور آماده سازی نمونه ها برای انجام آزمایش و از بین بردن ذرات ریز و نمک ها ابتدا با آب مقطر شششش داده می شود این فرآیند ۳ بار انجام می شود سپس نمونه ها را داخل oven و در حرارت بالای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار می گیرند تا رطوبت از بین حفرات درونی آن

شد که زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و میزان اختلاط ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه استفاده شد.



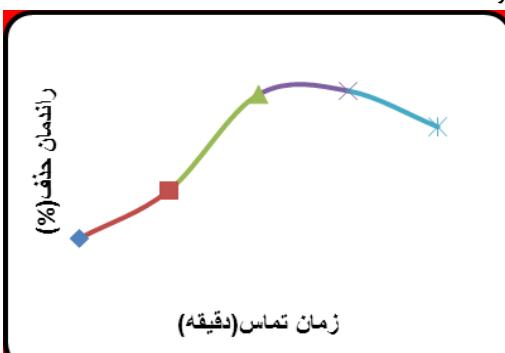
شکل شماره ۳. تاثیر میزان جاذب بر بازده حذف کادمیوم

**تاثیر میزان pH بر بازده حذف کادمیوم:** در این مرحله از pH ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ برای غلظت ۵۰ mg/L فلز کادمیوم استفاده شد. در این مرحله از ۰/۸ گرم پودر لجن برای ۱۰۰ میلی لیتر نمونه برای زمان تماس ۹۰ دقیقه و سرعت اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه استفاده شد.



شکل شماره ۴. تاثیر میزان pH بر بازده حذف کادمیوم

**تاثیر میزان زمان تماس بر بازده حذف کادمیوم:** محلول های استاندارد تهیه شده از کادمیوم در غلظت ۵۰ mg/L pH ۵ را به همراه ۰/۸ گرم زئولیت آماده شده در ۷ دقیقه برابر ۷ و زمان های تماس ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ دور بر دقیقه بر روی شیکر با میزان اختلاط ثابت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند.



شکل شماره ۵. تاثیر میزان زمان تماس بر بازده حذف کادمیوم

## یافته های پژوهش

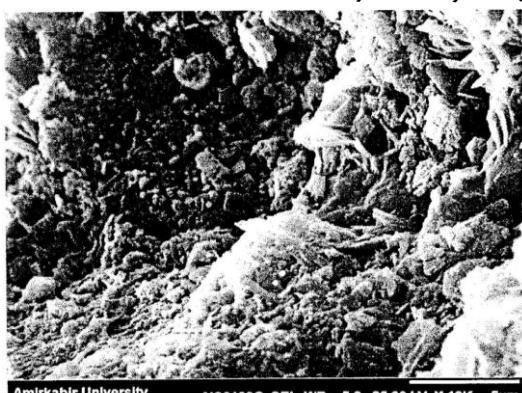
تجزیه و تحلیل شیمیایی زئولیت توسط پراش X (XRD) مشخص شد که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است (۱۰).

جدول شماره ۱. ترکیب شیمیایی زئولیت کلینوپتیلولایت(درصد)

ترکیبات	درصد وزنی در زئولیت
SiO <sub>2</sub>	67.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.90
K <sub>2</sub> O	4.39
Na <sub>2</sub> O	3.71
CaO	1.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84
MgO	0.33
Ti <sub>2</sub> O	0.19
S	0.47
LOI	11.05

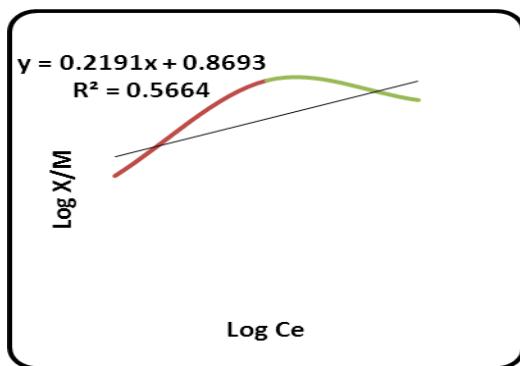


شکل شماره ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی SIM زئولیت قبل از شستشو با آب مقطر



شکل شماره ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی SIM زئولیت پس از شستشو با آب مقطر

**تاثیر میزان جاذب بر بازده حذف کادمیوم:** در این مرحله از ۵ دوز جاذب، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ گرم در ml برای غلظت ۵۰ mg/L pH ۷ استفاده ۱۰۰



شکل شماره ۹. ایزوترم فروندیج برای غلظت های مختلف یون کادمیوم

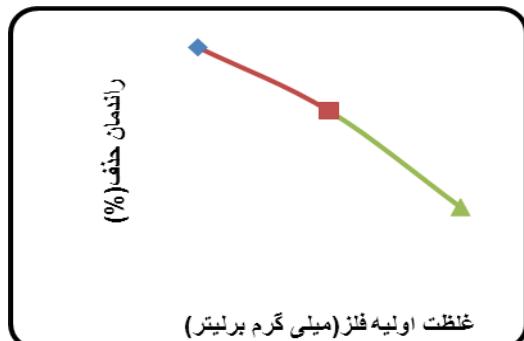
### بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه رفتار جذب فلز سنگین کادمیوم توسط زئولیت طبیعی کلینوپتیلویلت در غلظت های مختلف، مقدار زئولیت و pH محلول و زمان جذب مشخص شده است. شرایط بهینه برای زئولیت طبیعی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که روند جذب کادمیوم با پارامترهای مختلف از جمله مقدار جاذب، زمان تماس، pH و غلظت اولیه محلول فلز سنگین، تحت تاثیر قرار می گیرد(۱۰).

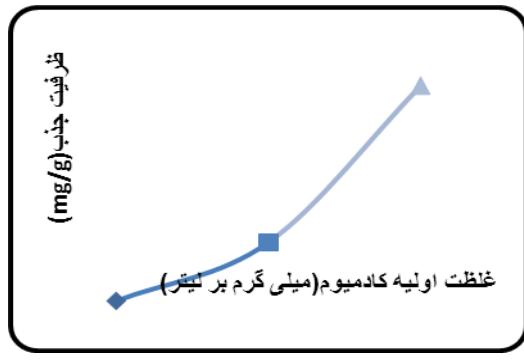
با توجه به شکل شماره ۳ که مربوط به تاثیر دوز جاذب بر میزان راندمان جذب است که جذب کادمیوم در مقداری متغیری از جاذب(۲۰-۲gr) را در حجم محلول ثابت(۱۰۰ml) با زمان تماس ۱۲۰ دقیقه مطالعه قرار گرفت می توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار دوز جاذب تا gr ۰/۸ گرم درصد حذف با شدت زیادی بالاتر می رود اما پس از میزان gr ۰/۸ به حالت تعادل رسیده است. میزان ظرفیت جذب در مقدار بهینه جاذب gr ۰/۸ برابر با ۵/۳۸mg/g جاذب به دست آمد. در پژوهشی که توسط کوکوبا و همکاران(۲۰۰۷) برای حذف کادمیوم و نیکل انجام دادند میزان بهینه دوز زئولیت ۸/۰ به دست آورده بودند(۱۰).

شکل شماره ۴ مربوط به تاثیر pH بر میزان راندمان جذب است. جذب فلز به طور مستقیم به مقدار pH محلول آبی متناسب است. کاهش جذب در محیط اسیدی تر به علت رقابت یون هیدروژن با فلز برای جذب روی جاذب می باشد(۲۱). همان طور که سطح pH افزایش پیدا می کند غلظت یون های هیدروژن به عنوان رقیب در برابر فلز کاهش و این منجر به افزایش میزان جذب فلز توسط جاذب می شود(۲۱). همان طور که در نمودار مشخص است از pH ۲ تا ۶ میزان راندمان حذف به سرعت افزایش پیدا کرده است و از pH ۶ به بعد این افزایش با سیر کندری

تاثیر میزان غلظت اولیه فلز بر بازده حذف کادمیوم؛ در این مرحله از ۳ غلظت ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فلز کادمیوم در pH برابر ۶ و مقدار ۰/۸ گرم زئولیت برای ۱۰۰ میلی لیتر نمونه و میزان اختلاط ثابت ۲۵ دور بر دقیقه برای زمان تماس ۹۰ دقیقه استفاده شد.

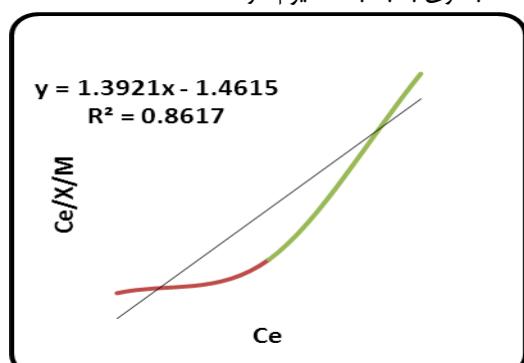


شکل شماره ۶. تاثیر غلظت اولیه فلز بر میزان راندمان جذب کادمیوم



شکل شماره ۷. تاثیر غلظت اولیه فلز بر میزان ظرفیت جذب کادمیوم

**ایزوترم های جذب:** برای تعیین ایزوترم ها از ۳ غلظت ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فلز کادمیوم استفاده شد. شکل شماره ۶ و ۷ نمودارها و ضرایب همبستگی( $R^2$ ) مربوط به ایزوترم های لانگموئر و فروندیج را نشان می دهد که با توجه به ضرایب همبستگی می توان دریافت که ایزوترم لانگموئر نسبت به ایزوترم فروندیج، هم خوانی مناسب تری با جذب کادمیوم دارد.



شکل شماره ۸. ایزوترم لانگموئر برای غلظت های مختلف یون کادمیوم

حداکثر ضرفیت جذب کادمیوم در غلظت  $100 \text{ mg/l}$ ،  $9/89 \text{ mg/g}$  به دست آمده است. در تحقیقی توسط اسپرینسکی و همکاران (۲۰۰۶) حداکثر ضرفیت جذب برای کادمیوم در غلظت  $10 \text{ mg/l}$   $8/0 \text{ mg/g}$  جاذب به دست آورده بود (۱۸).

با مقایسه ضریب رگرسیون مربوط به تطابق ایزوترم جذب مورد مطالعه با معادله فروندلیچ ( $R^2$ ) با ضریب رگرسیون مربوط به تطابق ایزوترم جذب مورد مطالعه با معادله لانگمویر ( $R^2$ ) نشان می دهد که جذب کادمیوم به وسیله زئولیت مورد مطالعه با معادله فروندلیچ و لانگمویر سازگار است و با معادله انگمویر تطابق بیشتری دارد. زیرا مقادیر ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) مربوط به آن از مقادیر  $R^2$  مربوط به معادله فروندلیچ، بزرگتر است (۱۷).

با در نظر گرفتن بررسی های انجام شده، روش استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت می تواند به عنوان عامل حذف کننده فلزات سنگین که به شکل کاتیونی در پساب ها وجود دارد مطرح شود. این امر به دلیل سادگی روش و ارزان بودن این ماده نسبت به رزین های حذف یون، که بسیار گران قیمت هستند، مورد توجه قرار گرفته است؛ اگر چه، اشکال عمده در استفاده از این روش آن است که به دلیل همین ارزان قیمت بودن زئولیت مصرفی، احیای آن ارزش اقتصادی ندارد، اما به نظر می رسد که با توجه به بهای فلزات سنگین ممکن است گاهی بازیابی آن ها از زئولیت ارزش اقتصادی لازم را داشته باشد؛ به این ترتیب تا حدودی از آلودگی محیط زیست توسط زئولیت جلوگیری خواهد شد (۲۴).

این مطالعات نشان می دهد که کلینوپتیلولیت یک جاذب سطحی کارآمد و ارزان برای حذف فلز کادمیوم از محلول های آبی می باشد

### سپاسگزاری

بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز که از لحاظ مالی حمایت کننده مطالعه حاضر بوده اند سپاسگزاری می گردد.

صورت می گیرد. میزان ضرفیت جذب در  $\text{pH} = 6$  میزان  $8/0 \text{ gr}$  از جاذب،  $5/20 \text{ mg/g}$  جاذب به دست آمد. در پژوهشی که توسط ارجون (۲۰۰۷) در ترکیه برای حذف نیکل انجام داد میزان بهینه  $\text{pH} = 7$  به دست آورده بود (۹).

شکل شماره ۵ مربوط به تاثیر زمان تماس بر میزان راندمان جذب است. نمودار نشان می دهد که جذب کادمیوم در غلظت  $90 \text{ mg/l}$   $5/0 \text{ mg/g}$  ابتدا افزایش و سپس در زمان حدود  $90 \text{ min}$  دقیقه میزان حذف به حالت تعادل می رسد. در زمان  $93/1 \text{ min}$  درصد به دست آمده است. میزان ضرفیت جذب در زمان به تعادل رسیده ( $90 \text{ min}$ ) با میزان  $8/0 \text{ gr}$  از جاذب  $5/18 \text{ mg/g}$  جاذب به دست آمد.

علت کاهش حذف کادمیوم بر روی کلینوپتیلولایت با افزایش زمان تماس خصوصاً در انتهای آزمایشات به سبب وجود یک لایه یون های کادمیوم بر روی سطح خارجی و منافذ کلینوپتیلولایت و منافذ پراکنده روی سطح داخلی ذرات کلینوپتیلولایت در اثر تماس طولانی و حفظ شرایط هم زدن تا انتهای آزمایشات است (۲۳).

در تحقیقی توسط بکتاش و کارا (۲۰۰۴) در ترکیه برای حذف سرب توسط کلینوپتیلولیت زمان تعادل  $120 \text{ min}$  دقیقه به دست آمده بود (۱۹).

شکل شماره ۶ مربوط به تاثیر غلظت اولیه فلز کادمیوم بر میزان راندمان جذب می باشد. به طور کلی با توجه به تغییرات نمودار مشاهده می شود که با افزایش غلظت اولیه فلز میزان درصد حذف کاهش پیدا می کند. علت این این است که با افزایش غلظت کادمیوم به دلیل اشغال شدن سریع مکان های جذب سطحی (به دلیل زیاد بودن بارگذاری سطحی) ناشی از غلظت زیاد، نفوذ کادمیوم به داخل منافذ عمقی کاهش می یابد و در نتیجه از راندمان جذب کاسته می شود (۲۲). در غلظت  $10 \text{ mg/l}$   $5/0 \text{ mg/g}$  بر لیتر میزان حذف به ترتیب برابر  $8/0 \text{ mg/g}$   $8/5 \text{ mg/g}$   $0/9 \text{ mg/g}$   $0/8 \text{ mg/g}$  درصد می باشد. با توجه به شکل شماره ۷ ضرفیت جذب از کلینوپتیلولیت با افزایش غلظت فلز کادمیوم در محلول افزایش می یابد و

### References

- 1.Salmaninodoushan MH. Performance of barley stem sorbent on cadmium Removal from aqueous solution by continuous flow processes. J Sci Res Uni Med Yazd 2013; 39:14-25.

- 2.Vukojevic N, Perić J, Trgo M. Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite. J Sep Pur Technol 2006; 49:237-44.

3. Inglezakis VJ, Grigoropoulou H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *J Hazard Mater* 2004; 112:37–43.
4. Ahluwalia SS, Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *J Biores Technol* 2007; 98:2243–2257.
5. Sreenivas KM. Reutilization of ash gourd (*Benincasa hispida*) peel waste for chromium (VI) biosorption: Equilibrium and column studies. *J Environ Chem Eng* 2014;2:455–62 .
6. Qadiri A, Nazari K. Optimization of the parameters affecting the extraction of cadmium from phosphoric acid industrial scale. *Iranian Min Eng* 2004;6:1-9.
7. Hajar M. Biosorption of cadmium from aqueous solution using dead biomass of brown alga *sargassum* sp. *Chem Eng Trans* 2009;22:1-6.
8. Stylianou MA. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *J Hazard Mater* 2007; 143:575–81.
9. Argun ME. Kinetics use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 2008;150:587–95.
10. Kocaoba S, Orhan Y, Akyüz T. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *J Desalination* 2007; 214:1–10.
11. Bagherifam S, Lakzian A, Rezaei M. Uranium removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite riched clinoptiolite. *J Water Soil* 2010; 2: 208–17.
12. Ghasemimobtaker H, Kazemian H. Application of zeolites a and p synthesized from Iranian natural clinoptilolite for the removal of heavy metal cations from simulated wastewater. *J Chemis Chem Eng* 2005;2:51-61.
13. Babai F. Competitive uptake of zinc, cadmium and lead by natural zeolite Semnan, 12 Congress of Soil Science Iran, Tabriz 2011.
14. Gedik K, Imamoglu I. Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite:Influence of Opretreatment and regeneration. *J Hazard Mater* 2008; 155:385–92.
15. Kocaoba S, Orhan Y. Heavy metal adsorption by clinoptilolite from aqueous solutions. *J Desalination* 2008; 204:25–32.
16. Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J Coll Int Sci* 2004; 280: 309–14.
17. Dianatitylky R, Shariat M. Evaluation of cadmium removal from water by bacterial populations in biological silica filter. *J Res Mazandaran Uni Med Sci* 2003;40:17-26.
18. Sprynskyy M. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *J Coll Int Sci* 2006; 304:21–28.
19. Baktas N, kara S. Removal of lead from aqueous solation by natural clinoptilolite:equilibrium and kinetic studies. *J Sep purTechnol* 2004;39:189-200.
20. Tao Y F, et al. Trapping the lead ion in multi-components aqueous solution by natural clinoptilolite. *J of Hazardous Materials* 2010;180:282-288.
21. Shamohammadi sh, sfahani A. Removal of Manganese from Aqueous Solution by Natural Zeolite in the Presence of Iron, Chrome and Aluminum Ions. *J Water Wastewater* 2012;1:66-75.
22. Dianatitylky R, Naseri S, Shariat M. Determination of cadmium removal from water by granular activated carbon(GAC). *J Mazandaran Uni Med Sci* 2002;37:11-20.
23. Dianatitylky R, Kahe D, Zazouli. Efficiency of zeolite clinoptilolite in removal of ammoniumion from polluted Waters. *J Mazandaran Uni Md Sci* 2013; 97:250-6.
24. Ashrafi F. Removal of heavy metal from solutions by mineral zeolites. *J pike sci*;2:94-102.

## Study of Efficiency of Natural Clinoptilolite Zeolite in Cadmium Removal from Aqueous Solutions and Determination of Adsorption Isotherms

Jorfi S<sup>1\*</sup>, Ahmadi M<sup>1</sup>, Takdastan A<sup>1</sup>, Jaafarzadeh N<sup>1</sup>

(Received: June 7, 2014 Accepted: October 26, 2014)

### Abstract

**Introduction:** Nowadays, potential risks have been well known for human health which associated with toxic heavy metals in environment. Cadmium is one of the most important heavy metals that its presence in aquatic environment have created many concerns due to high toxicity at low concentrations and the ability to accumulate in living tissues. several methods have been studied to remove of heavy metals but, using low prices absorbents has been considered by researchers to remove these metals in recent years . in this research, we will study cadmium removal by natural clinoptilolite zeolite.

**Materials & methods:** The experiments were conducted with natural zeolite discontinuous . To determine the characteristics of zeolite, Scanning Electron Microscop (SEM) and X-ray diffraction Device (XRD) have been used . effect of some parameters have studied on efficency of cadmium elimination and adsorption isotherms, including: PH (2,4,6,8,10), contact time (30, 60, 90, 120,

150 min), adsorbant dosage (0.2,0.5,0.8,1,2 gr) and metal ion concentration (10, 50, 100 mg/L).

**Findings:** According to absorption of cadmium process results, The optimum PH was equal 6 with removal efficencies of 83.3% and equilibrium time of 90 minutes with removal efficencies of 93.1%. As expected, The amount of absorbed cadmium reduced by increasing the concentration of cadmium. Between both models Langmuir and Freundlich isotherm, Langmuir model have described cadmium adsorption of cadmium on the adsorbent better than Freundlich.

**Discussion & Conclusion:** The results of current study have indicated that natural linoptilolite zeolite can be used as an efficient and inexpensive absorbent to elemination of cadmium in aquatic environments.

**Keywords:** Natural zeolite, Adsorption ,Cadmium ,Adsorption isotherms.

1. Dept of Environmental Health Engineering, faculty of Public Health, Ahwaz Jondishapour University of Medical Sciences, Ahwaz, Iran.

\* Corresponding author Email: Jorfi\_s@ajums.ac.ir