بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سرب و کادمیوم از شیرابه زباله توسط جاذب‌های طبیعی

محسن سعدانی[۱]، میترا غلامی[۲]، سید کمال غدیری[۳]، اسماعیل شجاع[۴]، احسان ابویی مهریزی[۵]

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: حضور فلزات سنگین در شرابه به دلیل توانایی تجمع‌پذیری زیستی سلامت موجودات زنده به خصوص انسان را با خطرات بسیاری مواجه می‌نماید. هدف از این تحقیق بررسی امکان جذب دو فلز سرب و کادمیوم از شیرابه به وسیله زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و امکان افزایش توانایی جذب این زئولیت توسط اصلاح سطح آن به کمک سورفکتانت HDTMA-Br می‌باشد.

روش‌ها: در این مطالعه از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به دوصورت اصلاح نشده (NMZ) و اصلاح شده (SMZ) توسط سورفکتانت هگزادسیل‌تری متیل آمونیوم-بروماید (HDTMA-Br) جهت جذب فلزات سرب و کادمیوم استفاده شد. جهت بررسی توان جذب این دو فلز، متغییرهای چون نوع جاذب، غلظت جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه زئولیت استفاده شده توسط آزمایشات X-ray Florescence، طیفX-ray diffraction و BET جهت شناسایی ترکیب مورد آنالیز قرار گرفت.

یافته‌ها: اصلاح زئولیت‌ها باعث افزایش راندمان جذب به ترتیب از۴/۲ و ۵/۳٪ به ۷۱/۶۴ و ۷۵/۲٪ گردید. با افزایش غلظت سورفکتانت از ۲ به ۲۰ میلی‌مول بر لیتر راندمان جذب سرب و کادمیوم به ترتیب ۷۱ و ۷۴٪ افزایش یافت. همچنین مشاهده شد راندمان جذب با افزایش زمان تماس و افزایش نسبت جاذب به محلول، رابطه مستقیم دارد.

نتیجه‌گیری: اصلاح زئولیت‌ها باعث افزایش چشمگیر جذب فلزات سنگین از ترکیب شیرابه گردید. سرب و کادمیوم به صورت تک‌لایه‌ای بر روی زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت جذب شده و مقایسه مدل‌های ایزوترم نشان می‌دهد که ظرفیت زئولیت‌های اصلاح شده در جذب سرب بیشتر از کادمیوم بوده ولی کادمیوم با انرژی بیشتری جذب می‌شود.

واژه‌های کلیدی: شیرابه زباله، فلزات سنگین، زئولیت اصلاح نشده ، زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت

ارجاع: سعدانی محسن، غلامی میترا، غدیری سیدکمال، شجاع اسماعیل، ابویی‌مهریزی احسان. **بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سرب و کادمیوم از شیرابه زباله توسط جاذب‌های طبیعی** . مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۲؛ ۹(۱۰): ۱۱۰۷-۱۰۹۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۲۴ **تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۵/۲۵**

۱. دانشجوی دکتری، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، مربی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، ایران

۲.عضو هیأت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳. دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۴. عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت حرفه ای دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

۵. عضو هیأت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران(نویسنده مسؤول)

Email: ehsan.abouee@gmail.com

مقدمه

افزایش سریع جمعیت، توسعه و پیشرفت تکنولوژی و تمایل بشر به افزایش مواد مصرفی و در نتیجه ازدیاد مواد زاید از جمله مسائلی است که اخیراً در جوامع بشری بحران‌های عظیمی را به وجود آورده است. زمانی که در اثر تجزیه مواد زاید، شیرابه از داخل آنها به خارج تراوش می‌کند، تمامی مواد بیولوژیکی وشیمیایی موجود در مواد زائد را همراه دارد. به طورکلی شیرابه به دلیل دارا بودن آلاینده‌های آلی، آمونیاک، هیدروکربن‌های هالوژنه و فلزات سنگین به شدت آلوده می‌باشد و به دلیل مهاجرت شیرابه در زمین، آب و خاک شدیدا توسط فلزات سنگینی چون سرب، مس، روی، کروم و کادمیوم آلوده می‌شود و باعث ایجاد مشکلات شدیدی می‌شود (۱). چون این مواد برخلاف سایر ترکیبات آلی و معدنی موجود در ترکیب شیرابه غیر قابل تجزیه بیولوزیک توسط ارگانسیم‌های تجزیه کننده زباله می‌باشند، با گذشت زمان غلظت آنها در ترکیب شیرابه افزایش می‌یابد (۲). روش‌های مختلفی جهت حذف فلزات سنگین از شیرابه بکار رفته است که از آن جمله می‌توان به روش‌های ترسیب شیمیایی، تعویض یون جذب سطحی و اسمز معکوس اشاره نمود (۳-۵). روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان یکی از پرکاربردترین روش‌ها معرفی شده است (۶). در این میان، روش تبادل یون با استفاده از تبادل کننده‌های طبیعی مانند زئولیت‌ها به دلیل ارزان قیمت بودن، طبیعی بودن، در دسترس بودن مواد و دوستدار محیط زیست بودن جهت استفاده به عنوان مواد لایه‌بندی در ساخت بستر لندفیل‌های دفع زباله مورد توجه می‌باشند (۷). زئولیت‌ها بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته می‌باشند که دارای کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند، از ویژگی‌های این ترکیبات تبادلات کاتیونی و دارا بودن قابلیت برگشت پذیری جذب و دفع آب بدون ایجاد تغییرعمده در ساختمان مولکولی آن می‌باشد (۸). در میان زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولایت به دلیل خاصیت انتخاب‌پذیری بیشتر نسبت به کاتیون‌ها، ظرفیت بالای تبادل یونی آن، مقاومت به شرایط محیطی و فراوانتر بودن انتخاب شده است (۹، ۱۰). از آنجایی که سطح زئولیت‌های طبیعی دارای بار منفی است، برای حذف آنیون‌ها توسط زئولیت باید پتانسیل بار سطحی زئولیت تغییر داده شود. اصلاح سطحی زئولیت‌ها توسط موادی مانند سورفکتانت‌ها (آمینهای چهارگانه) می‌تواند مشخصات سطحی زئولیت‌ها را تغییر داده و زئولیت‌ها را به یک ماده تعویض کننده یونی مناسب تبدیل نماید (۱۱). در تحقیقات بسیاری از انواع زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت برای جذب مواد مختلفی از جمله فلزات سنگینی چون کروم (۱۲)، آرسنیک (۱۳)، کادمیوم (۱۴)، کبالت، مس، آهن (۱۵) سرب (۱۶)، منگنز، نیکل، روی (۱۷) استفاده شده است. سورفاکتانت‌ها تحت شرایط مختلفی از نظر PH (اسیدی، خنثی و قلیایی) بر روی سطح زئولیت پایدار باقی مانده و در آب رها نمی‌شوند و همچنین مشخصات جذبی خود را حفظ می‌کنند (۱۸). همچنین انواع زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده با مواد مختلف برای انواع آنیون‌های آلی و معدنی به عنوان جاذب به کار برده شده است (۱۹). نتایج مطالعات نشان داده است که سورفکتانت‌های کاتیونی که در سطح خارجی زئولیت‌ها از طریق نیروهای تبادل کاتیونی و ارتباطات هیدروفوبیک ثابت می‌گردند (۲۰). نتایج مطالعه اولیورا و همکاران نشان داد زئولیت‌های اصلاح شده با کاتیون سدیم راندمان بالاتری در حذف فلزات سنگین از فاضلاب در مقایسه با زئولیت ساده نشان داده است (۲۱). در مطالعه گعورگ و همکاران جذب سرب، کادمیوم، آهن و منگنز بر زئولیت‌های طبیعی در محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. این جاذب‌ها به صورت طبیعی دارای ظرفیت جذب ۱۰۷ تا ۱۲۱ meq/100 g بودند اما بعد از اصلاح ظرفیت جذب آنها تا ۱۸۰ meq/100 g افزایش پیدا کرد و این فعال‌سازی با انواع یون‌ها مقدار جذب منیزیم را به شدت افزایش داده و مقدار کلی جذب فلزات سنگین حدود ۲۵ برابر افزایش پیدا کرد (۲۲).

همچنین در مطالعه‌ای که توسط ربیو و همکارن انجام شد مشخص شد که تغییرات ترموشیمیایی اعمال شده بر روی زئولیت طبیعی باعث افزایش چشمگیر ظرفیت تبادل یونی آنها شده و مقدار آن را به بیش از ۱۸۰ میلی اکی والان بر ۱۰۰ گرم رساند (۲۳).

هدف از این تحقیق بررسی امکان جذب دو فلز سرب و کادمیوم به دلیل بالا بودن خاصیت سمی این دو ترکیب از نمونه شیرابه به دست آمده از لندفیل شهرستان مهریز به وسیله زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت میانه و امکان افزایش توانایی جذب این زئولیت توسط اصلاح سطح آن به کمک سورفکتانت HDTMA-Br می‌باشد.

روش‌ها

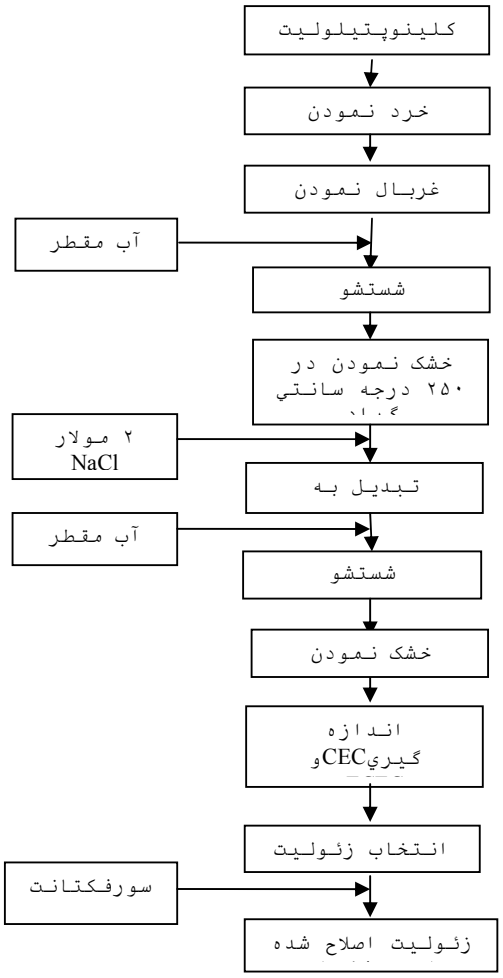
این مطالعه از نوع توصیفی می‌باشد. نمونه‌های شیرابه از محل دفن زباله شهر مهریز واقع در ۳۰ کیلومتری شهر یزد تهیه شده و سپس توسط ظروف ۲۰ لیتری پلی‌اتیلنی به آزمایشگاه دانشکده شیمی دانشگاه تربیت مدرس منتقل گردید. ابتدا مراحل فیلتراسیون و هضم روی نمونه‌ها انجام شده و سپس، غلظت فلزات سرب و کادمیوم در نمونه شیرابه بعد از تشکیل کمپلکس توسط لیگاند اختصاصی و پیش تغلیظ توسط کاتریج SPE به روش شعله‌ای توسط دستگاه جذب اتمی مدل VARIAN مورد آنالیز قرار گرفت. تمامی آزمایشات در این تحقیق به روش‌های ارایه شده در کتاب استاندارد متد انجام گرفت (۱۹). تمامی مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک خریداری شد.

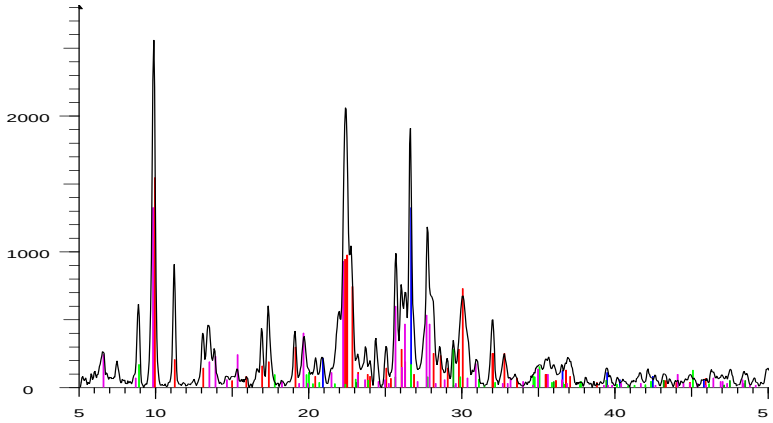
به طور کلی ۱۸مدل آزمایش در شرایط مختلف از متغیرهای ذکر شده با دو بار تکرار برای هر کدام از فلزات سرب و کادمیوم انجام گرفت. همچنین برای اطمینان از جواب‌های به دست آمده از نمونه‌های شاهد نیز که بدون تماس با جاذب‌ها در شرایط یکسانی با نمونه‌های اصلی بودند، استفاده شد.

از زئولیت منطقه میانه به عنوان جاذب اولیه استفاده شده و جهت اصلاح سطح این زئولیت‌ها از سورفکتانت HDTMA-Br استفاده گردید. در نمودار ۱ مراحل کامل تولید زئولیت‌های اصلاح شده توسط سورفکتانت ارایه شده است. ظرفیت تبادل کاتیونی داخلی (CEC) و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) زئولیت‌ها به روش‌ها گارتی و بومن اندازه‌گیری شدند (۲۴). زئولیت میانه مورد استفاده توسط آزمایشات XRD (shimadzu X-ray diffractometer XRD; model: XD-5A) (شکل ۱)، XRF (X-ray Florescence Oxford ED2000) و مساحت سطح زئولیت ریز میانه توسط ایزوترم جذب N2 به روش BET (BELSORP-mini III) مورد آنالیز قرارگرفت.

پیش از تهیه زئولیت‌های اصلاح شده، زئولیت‌ها خرد شده و سپس با الک آزمایشگاهی به اندازه ۰/۲۵-۰/۲۱ میلی‌متر (مش ۶۰ الی ۷۰) غربال شدند. جهت خشک کردن و حذف هر گونه ماده آلی جذب شده پس از شستشو با آب مقطر، زئولیتها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس نگهداری شدند (۲۵). سپس زئولیت‌ها به روش James و Prikryl (۲۳) به زئولیت کاتیونی تبدیل شدند. برای اصلاح زئولیت‌ها با سورفکتانت‌ها، با درنظرگرفتن CMC (Critical Micelle Concentration) سورفکتانت HDTMA که برابر با ۱/۸ میلی‌مول بر لیتر می‌باشد از سه غلظت ۰/۵ میلی مول بر لیتر به عنوان غلظت کمتراز CMC، ۲ میلی‌مول بر لیتر به عنوان غلظت حدوداً برابر CMC و ۲۰ میلی‌مول بر لیتر به عنوان غلظت بیشتر از CMC استفاده گردید. در جدول ۲ زئولیت‌های اصلاح شده و مشخصات آنها با توجه به علامت اختصاری آنها آورده شده است.

نمودار ۱: مراحل آماده کردن زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ_S)





شکل ۱- طیف XRD زئولیت کلینوپتیلولیت میانه در مقایسه با کلینوپتیلولیت مرجع

جدول ۲ : انواع زئولیتهای اصلاح شده و علائم اختصاری آنها

نوع زئولیت	نوع سورفکتانت	غلظت سورفکتانت (mmol/L)	علامت اختصاری
زئولیت منطقه میانه	HDTMA-Br	۰,۵	SMZ#1
زئولیت منطقه میانه	HDTMA-Br	۲	SMZ#2
زئولیت منطقه میانه	HDTMA-Br	۲۰	SMZ#3
زئولیت منطقه میانه	-	-	NMZ

جذب فلزات سنگین و آنالیز آنها

جهت بررسی راندمان هر کدام از جاذب‌ها، هر سه نوع زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت‌ها (SMZ#3-SMZ#1) و یک نمونه زئولیت میانه اصلاح نشده (NMZ) با ۵۰ میلی‌لیتر شیرابه موجود در ظروف ۱۰۰ میلی‌لیتری، غلظت جاذب ۵ گرم در لیتر تماس داده شده و به مدت ۱ ساعت بر روی یک همزن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد. در پایان پس از گذشتن زمان تماس مورد نظر با عبور نمونه‌ها از صافی، غلظت فلزات سرب و کادمیوم باقی مانده مورد آنالیز قرار گرفت. در این مرحله مناسب‌ترین جاذب انتخاب شده و در مراحل بعدی از نمونه جاذب انتخابی استفاده شد. به منظور بررسی تاثیر نسبت‌های مختلف جاذب به محلول در جذب فلزات سنگین، از زئولیت انتخاب شده که در تست قبلی دارای توان بیشتری بود با چهار غلظت ۵، ۱۰،۲۰ و۴۰ گرم در لیتر با زمان تماس ۱ ساعت استفاده شد. جهت بررسی تاثیر زمان تماس در جذب فلزات سنگین از شیرابه، از زئولیت انتخاب شده در مرحله قبل با غلظت ۵ گرم در لیتر استفاده شده و زمان‌های تماس مختلف (دقیقه۶۰۰-۶۰) در نظر گرفته شد.

یافته‌ها

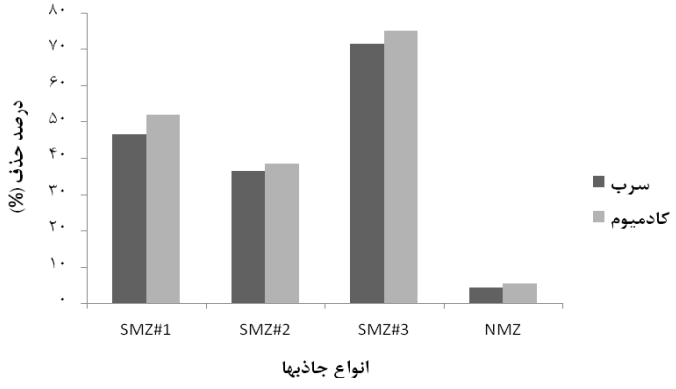
در جدول ۱ میانگین پارامترهای مختلف نمونه شیرابه اولیه قبل فرایند جذب ارایه شده است. در مراحل بعدی میزان حذف فلزات سنگین توسط جاذب‌های مورد مطالعه مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱: آنالیز کیفیت شیمیایی نمونه شیرابه برداشت شده از محل لندفیل شهرستان مهریز

ویژگی	واحد اندازه گیری	مقدار
COD	mg/l	۸۳۴۳
PH	-	۵,۹
TDS	mg/l	۴۸۶۸۴
TSS	mg/l	۹۶۵۴
Cd^{2+}	mg/l	۱,۹۸
Pb^{2+}	mg/l	۱,۶۱
Cl^{-}	meq/l	۳۱۲
HCo_3^{-}	meq/l	۷۱۳
Na^{+}	meq/l	۲۶۸
Mg^{2+}	meq/l	۲۹۴
Ca^{2+}	meq/l	۴۵۶

پتانسیل انواع جاذب‌ها در جذب فلزات سنگین

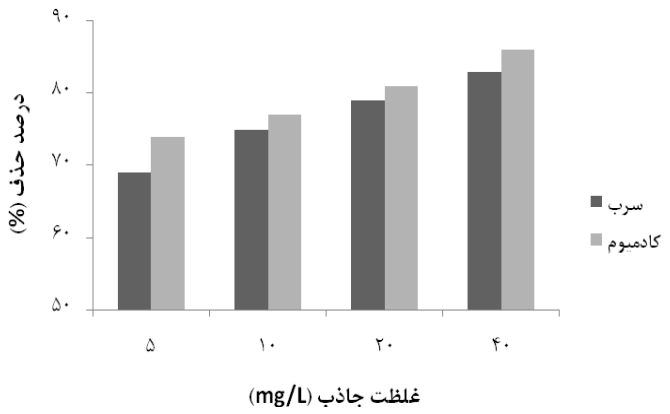
نتایج حاصل از بررسی توانایی جاذب‌های مختلف ارایه شده در جدول ۲ بر روی جذب سرب و کادمیوم، در شکل ۲ ارایه شده است. نتایج حاکی از این مسأله می‌باشند که بهترین نوع جاذب SMZ#3 بوده که راندمان جذب سرب و کادمیوم را به ترتیب از مقدار ۴/۲ و ۵/۳٪ (که توسط NMZ به به دست آمده است) به میزان ۷۱/۶۴ و ۷۵/۲ افزایش داده است. همچنین با توجه به نتایج مطالعات گذشته که با افزایش غلظت سورفکتانت از مقدار برابر CMC (۲ میلی مول بر لیتر) به غلظت بیشتر از CMC (۲۰ میلی مول بر لیتر) با تشکیل لایه دوبل سورفکتانت بر روی سطح زئولیت، پتانسیل جذب آلاینده‌ها افزایش یافته (۲۵) و نتایج این آزمون نیز با مطالعات قبلی در این مورد مطابقت دارد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، زئولیت ساده دارای کمترین میزان جذب نسبت به سرب و کادمیوم بوده و در میان سه نوع زئولیت اصلاح شده SMZ#2 که با غلظت سورفکتانت حدوداً برابر CMC اصلاح شده است، به دلیل تشکیل میسل در این غلظت دارای کمترین میزان جذب می‌باشد. و زئولیت SMZ#3 که با غلظت بیشتراز CMC اصلاح شده است، به دلیل افزایش سایت‌های جذبی برروی سطح آن، توانایی بیشتری در جذب را نشان داده است.



شکل ۲: پتانسیل انواع جاذبها در جذب سرب و کادمیوم

تاثیر نسبت‌های مختلف جاذب به محلول در جذب سرب و کادمیوم

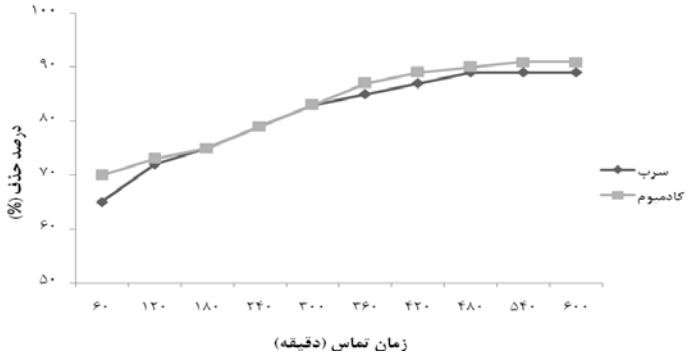
نتایج جذب فلزات سرب و کادمیوم توسط SMZ#3 که در مرحله قبلی به عنوان بهترین جاذب انتخاب شده بود در شکل ۳ ارایه شده است. در این بخش مشخص شد که با افزایش میزان غلظت مواد جاذب در تماس با شیرابه و طبیعتا" افزایش سایت‌های قابل دسترس برای جذب، راندمان جذب فلزات سنگین افزایش می‌یابد. به علت اینکه فلزات سنگین موجود در شیرابه با احتمال زیاد در ترکیب با سایر مواد موجود در آن بوده و این مواد به گونه‌ای به عنوان مداخله‌گر در فرآیند جذب عمل می‌نمایند، در نتیجه رابطه بین راندمان جذب و افزایش غلظت مواد جاذب به صورت خطی نمی‌باشد.



شکل ۳: راندمان حذف سرب و کادمیوم توسط SMZ#3 با نسبتهای مختلف جاذب به محلول

بررسی تاثیر زمان تماس بر راندمان جذب فلزات سنگین

نتیجه این آزمایش نشان می‌دهد که راندمان جذب فلزات با افزایش زمان تماس، افزایش می‌یابد. زمان تماس رسیدن به تعادل برای سرب ۴۲۰ الی ۴۸۰ دقیقه بوده ولی زمان رسیدن به تعادل برای جذب کادمیوم با طولانی تر و ۵۴۰ الی ۶۰۰ دقیقه می‌باشد. نتایج جذب فلزات سنگین مورد مطالعه و تاثیر زمان تماس‌های مختلف در **شکل ۴** ارایه شده است.



شکل ۴: راندمان حذف سرب و کادمیوم در زمانهای تماس مختلف توسط SMZ#3

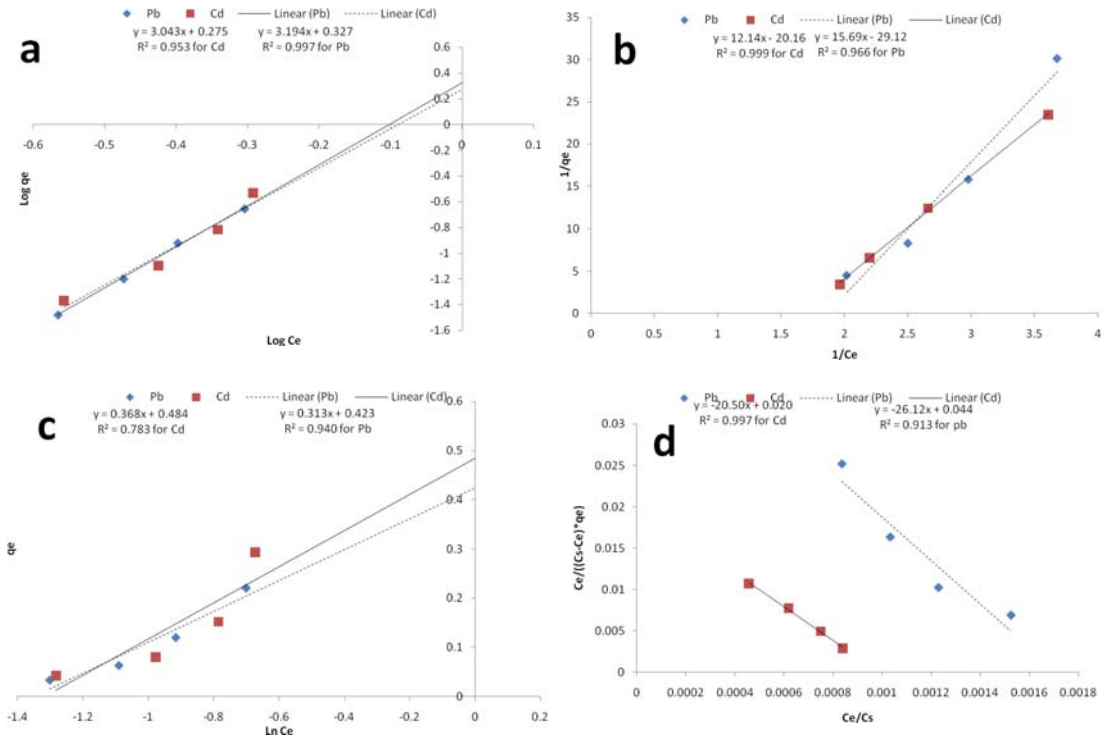
ایزوترم‌های جذب سرب و کادمیوم

جهت تعیین ایزوترمهای جذب، از زئولیت SMZ#3 به عنوان جاذب بهینه استفاده شد. آزمایشات در دمای اتاق (۲۱درجه سانتی گراد) با چهار نسبت جاذب به محلول ۵، ۱۰،۲۰ و ۴۰ (گرم زئولیت بر لیتر شیرابه) با زمان ماند ۱ ساعت انجام گردید. جهت تحلیل داده‌های حاصل از فرایند جذب، ایزوترم‌های فروندلیخ (۲۶)، لانگمویر (۲۷)، تمکین (۲۸) و بت (۲۹) مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل از بررسی این ایزوترمها در جدول ۵ ارایه شده‌اند. بر اساس نتایج به دست آمده بهترین مدل ایزوترم جذب برای سرب مدل فروندلیخ با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۷۶ و برای کادمیوم مدل لانگمویر با ضریب همبستگی (R^2) برابر با

۰/۹۹۷ می‌باشد. در شکل ۵ نیز نمودار ایزوترم جذب فروندلیخ برای سرب و ایزوترم جذب لانگمویر برای کادمیوم نشان داده شده است.

جدول ۵: نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب سرب و کادمیوم توسط SMZ#3

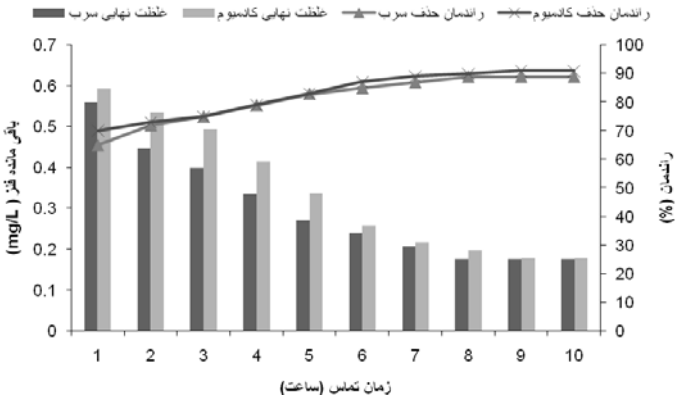
نوع ایزوترم	معادله	R^2		ثابت	مقدار	
		Pb	Cd		Pb	Cd
فروندلیچ	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	۰/۹۹۷	۰/۹۵۳	K_f	۱/۳۸	۱/۳۱
				1/n	۳/۰۱۴	۳/۱۴۳
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$	۰/۹۶۶	۰/۹۹۹	q_m	۰/۰۶۴	۰/۰۸۳
				K_a	۰/۵۴	۰/۶۶
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b_T} Ln(A_T C_e)$	۰/۹۴	۰/۷۸۳	A_T	۰/۴۲۳	۰/۴۸۴
				b_T	۰/۳۱۳	۰/۳۶۸
بت	$q = (K_b \times C \times q_m)/((C_s - C) \times [1 + (K_b - 1) \times (\frac{C}{C_s})])$	۰/۹۱۳	۰/۹۹۷	Kb	۵/۹۲	۱۰/۲۴
				q_m	۳/۸	۴/۸



شکل ۵: ایزوترم‌های جذب فروندلیخ (a)، لانگمویر (b)، تمکین (c) و بت (d)

بررسی تاثیر زمان تماس بر جذب سرب و کادمیوم

جهت بررسی تاثیر زمان تماس در جذب فلزات سنگین از شیرابه، از SMZ#3 به عنوان بهترین نوع جاذب و نسبت بهینه جاذب به محلول ۵گرم در لیتر استفاده شد. نتیجه این تست نشان می‌دهد که راندمان جذب فلزات با افزایش زمان تماس، افزایش می‌یابد. زمان تماس رسیدن به تعادل برای سرب ۴۲۰ الی ۴۸۰ دقیقه بوده این در حالی است که زمان رسیدن به تعادل برای جذب کادمیوم طولانی‌تر و برابر با ۵۴۰ الی ۶۰۰ دقیقه بود. نتایج جذب فلزات سنگین مورد مطالعه و تاثیر زمان تماس‌های مختلف در شکل ۶ ارایه شده است.



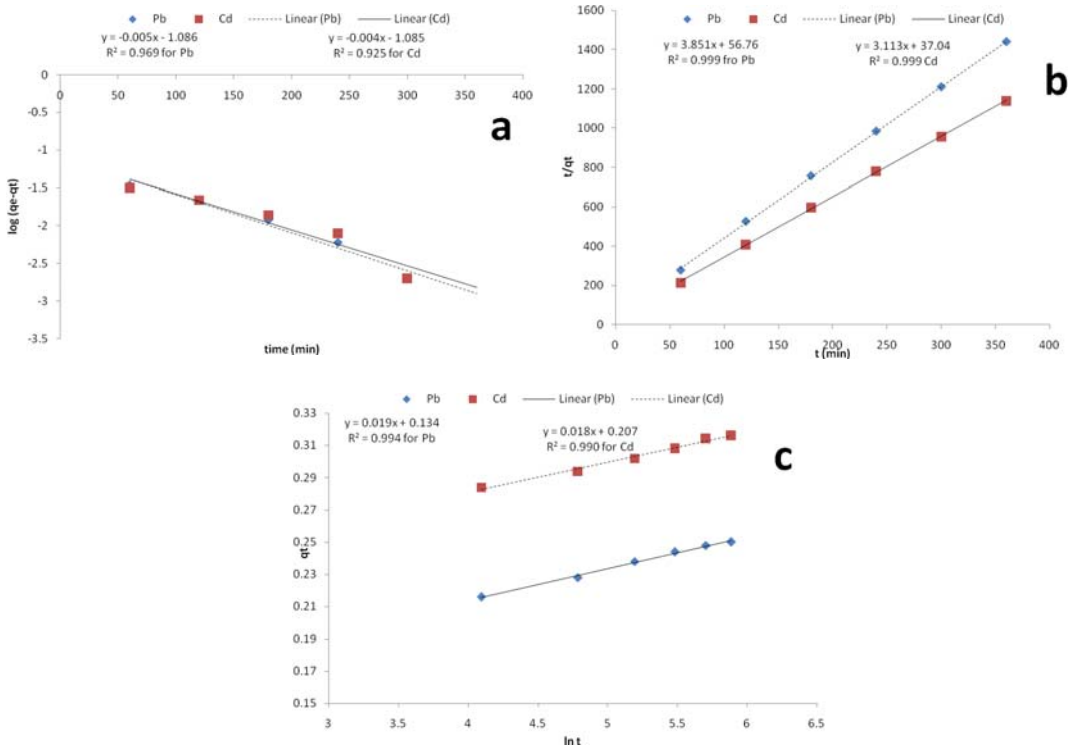
شکل ۶: راندمان حذف سرب و کادمیوم در زمانهای تماس مختلف

سینتیک‌های جذب سرب و کادمیوم

جهت تعیین سینتیک جذب سرب و کادمیوم، از زئولیت SMZ#3 اصلاح شده به عنوان بهترین جاذب و با نسبت بهینه جاذب به محلول ۵ گرم بر لیتر و با زمان‌های تماس مختلف (۱ الی ۶ ساعت) در دمای اتاق (۲۱ درجه سانتی گراد) استفاده شد. جهت تحلیل داده‌های حاصل از سینتیک جذب، از سینتیک‌های درجه اول Pesudo ، درجه دوم Pesudo (۲۳) و Elovich (۲۶) استفاده شد. براساس داده‌های سینتیک جذب که در جدول ۶ ارایه شده است، سینتیک جذب سرب و کادمیوم مطابق با سینتیک درجه دوم Pesudo می‌باشد که ضریب همبستگی (R^2) سرب و کادمیوم به ترتیب ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۷ نشان داده است. همچنین در شکل ۷ نیز نمودار سینتیک جذب درجه اول Pesudo، درجه دوم Pesudo و Elovich سرب و کادمیوم ارایه شده است.

جدول ۶: نتایج بررسی سینتیک‌های جذب سرب و کادمیوم توسط SMZ#3

نوع سینتیک	معادله	R^2		ثابت	مقدار	
		Pb	Cd		Pb	Cd
Pesudo درجه یک	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	۰/۲۷۱	۰/۶۰۴	k_1	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۴
				q_e	-۱/۰۸۶	-۱/۰۸۵
Pesudo درجه دو	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	۰/۹۹۸	۰/۹۹۷	k_2	۳۷/۰۴	۵۶/۷۶
				q_e	۳/۳۱۳	۳/۸۵۱
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	۰/۹۸۶	۰/۹۳۶	α	۵۲/۶۳	۵۵/۵۵
				β	۵۳/۲۶	۴۱/۸۲



شکل ۷: نمودار سینتیک جذب درجه اول Pesudo (**a**)، **درجه دوم Pesudo** (**b**) **و الوویچ** (**c**) **سرب و کادمیوم**

بحث

نتایج نشان می‌دهند که زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت دارای پتانسیل بالایی برای جذب فلزات سنگین از شیرابه محل دفن می‌باشند در حالی که زئولیت‌های اصلاح نشده توانایی کمتری در جذب فلزات سنگین نشان می‌دهند. در تحقیقی که بر روی جذب فلز کروم توسط زئولی‌های اصلاح شده با سورفکتانت هگزادسیل پریدینیوم بروماید (HDPB) انجام شده بود مشاهده گردید که اصلاح سطحی زئولیت‌ها توسط سورفکتانت به دلیل تغییر مشخصات سطحی آنها و افزایش سایت‌های قابل دسترس جهت واکنش، باعث افزایش راندمان فرآیند جذب به مقدار زیادی می‌شود (۱۲). در مطالعه دیگری نشان داده شد که با افزایش غلظت سورفکتانت مورد استفاده و جذب بیشتر مولکول‌های آن و تشکیل لایه‌های دوبل سورفکتانت بر روی سطح زئولیت‌ها توانایی آنها در جذب افزایش می‌یابد (۲۵) که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد و همان‌طور که در نتایج مشاهده شد با افزایش غلظت سورفکتانت از ۲ به ۲۰ میلی مول بر لیتر، راندمان جذب سرب و کادمیوم به ترتیب ۷۱ و ۷۴٪ افزایش نشان داد. در مطالعه‌ای که بر روی جذب سرب و کادمیوم بر روی زئولیت مونموریلینت اصلاح شده با اسید انجام شده بود نیز مشاهده گردید که با اصلاح سطحی زئولیت‌ها مشخصات سطحی آنها تغییر کرده و راندمان جذب افزایش می‌یابد (۱۹). افزایش زمان تماس و غلظت جاذب رابطه مستقیمی با راندمان جذب زئولیت‌های اصلاح شده دارد (۳۰) که در مطالعه حاضر نیز راندمان جذب سرب و کادمیوم با افزایش زمان تماس و افزایش نسبت جاذب به محلول، افزایش نشان داد.

بر اساس نتایج جدول ۵، جذب سرب و کادمیوم با ایزوترم های فروندلیخ و لانگمویر مطابقت دارد و از آنجایی که ایزوترم‌های فروندلیخ ولانگمویر نشان‌دهنده جذب تک لایه

در مقابل جذب دو لایه ایزوترم بت می‌باشند (۳۱)، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که جذب و کادمیوم بر روی زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت به صورت تک لایه انجام می‌شود که با نتایج مطالعه مهراسبی و همکاران که جذب سرب و کادمیوم را بر روی پوست موز اصلاح شده مورد بررسی قرار دادند مطابقت دارد (۳۲). در جدول ۵ مقادیر q_m ایزوترم‌های لانگمویر و بت نشان‌دهنده مقدار یون فلزی مورد نیاز برای جذب تک لایه و یا دولایه است، بیان می‌نماید که مقدار بیشتری از فلز کادمیوم برای تکمیل این لایه‌های جذب مورد نیاز بوده و بنابراین ظرفیت SMZ#3 در جذب سرب بیشتر از کادمیوم است. مقدار $1/n$ در ایزوترم فروندلیخ و b_T در ایزوترم تمکین نشان‌دهنده انرژی جذب می‌باشند و مشاهده می‌گردد که انرژی جذب کادمیوم توسط SMZ#3 بیشتر از سرب است. بنابراین نتایج هر دو ایزوترم تمکین و فروندلیخ نشان می‌دهند که SMZ#3 کادمیوم را با انرژی و توان بیشتری جذب کرده که می‌تواند به عنوان دلیل راندمان جذب بیشتر کادمیوم توسط SMZ#3 نسبت به سرب (حاصل از شکل ۳، ۴ و ۶) باشد. مقادیر ثابت k_1، k_2 و α که به ترتیب از معادلات سینتیک درجه اول Pesudo ، درجه دوم Pesudo و Elovich به دست آمده است بیانگر سرعت جذب بوده و نشان می‌دهند که سرعت جذب کادمیوم توسط زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت بسیار بیشتر از جذب سرب می‌باشد.

نتیجه تست BET نشان می‌دهد که نمونه زئولیت میانه دارای سطحی در حدود ۲۴۵متر مربع بر گرم بوده و نتایج تست‌های XRD و XRF به وضوح نشان می‌دهد که نمونه زئولیت میانه مورد استفاده از نوع کلینوپتیلولیت بوده و این نمونه دارای CEC و ECEC بالایی می‌باشد (CEC و ECEC نمونه به ترتیب برابر با ۳/۵۸ و ۰/۸۴۷۴ میلی اکی والان بر گرم به دست آمد.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، زئولیت ساده دارای کمترین میزان جذب نسبت به هر دو نوع فلز سنگین بوده و در میان سه نوع زئولیت اصلاح شده، SMZ#2 که با غلظت سورفکتانت حدوداً برابر CMC اصلاح شده است به دلیل تشکیل میسل در این غلظت کمترین میزان جذب را نشان داده است. SMZ#3 که با غلظت بیشتر از CMC اصلاح شده است، به دلیل افزایش سایت‌های جذبی برروی سطح زئولیت دارای توانایی بیشتری در جذب سرب و کادمیوم می‌باشد. پس از SMZ#3 دومین جاذب مناسب برای فلزات مورد مطالعه SMZ#1 است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق مشاهده شد راندمان جذب سرب و کادمیوم با افزایش زمان تماس و افزایش نسبت جاذب به محلول، افزایش می‌یابد و به طور کلی می‌توان چنین نتیجه گرفت که میزان جذب کادمیوم توسط زئولیت‌های اصلاح شده دارای راندمان و انرژی بیشتری نسبت به جذب سرب بوده و ظرفیت زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت در جذب سرب بیشتر از کادمیوم می‌باشد. جذب سرب از ایزوترم فروندلیخ و جذب کادمیوم از ایزوترم لانگمویر تبعیت کرده و جذب سرب و کادمیوم بر روی زئولیت‌های اصلاح شده به صورت تک لایه صورت می‌گیرد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت، استفاده از زئولیت‌های اصلاح شده در بسترسازی محل‌های دفن زباله با توجه به قیمت پایین و قابلیت دسترسی بسیار راحت از مخازن غنی زئولیتی ایران می‌تواند به عنوان روشی جهت جلوگیری از آلوده شدن منابع آب اطراف محل‌های دفن زباله به فلزات سنگینی چون کادمیوم و سرب استفاده شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می دانند که از مسئولین آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران که در اجرای پروژه همکاری های لازم را انجام داده‌اند ، تشکر و قدردانی نمایند.

References

1. Jones DL, Williamson KL, Owen AG. Phytoremediation of landfill leachate. Waste Management 2006; 26: 825-37.
2. Mohan S, Gandhimathi R. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. J Hazard Mater 2009;169 (1-3): 351-9.
3. Esalah JO, Weber ME, Vera JH. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. The Canadian Journal of Chemical Engineering 2000; 78:948-54.
4. Cardoso VdA, Souza AGd, Sartoratto PPC, Nunes LM. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper (II) in alkaline and acid-layered titanates. Colloid surface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects2004; 248 (1-3):145-9.
5. Lin S.H, Wang C.S, Chang C.H, Removal of methyl tert-butyl ether from contaminated water by macroreticular resin, Ind. Eng. Chem. Res 2002; 41 (16), 4116–4121.
6. Zhou D, Zhang L, Zhou J, Guo S. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. Water Research. 2004; 38:2643-50.
7. GamzeTuran N, Ergun ON. Removal of Cu (II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material. Journal of Hazardous Materials 2009; 167(1-3): 696-700.
8. BaileySusan E Olin Trudy J, Mark BR, Dean AD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Research 1999; 33 (11): 2469-79.
9. Covarrubias C, Arriagada R, Y´a˜nez J. Removal of chromium (III) from tannery effluents, using a system of packed columns of zeolite and activated carbon. Journal Chemistry Technology Biotechnology 2005; 80(8): 899-908.
10. Gedik K, Imamoglu I. Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite:Influence of pretreatment and regeneration. Hazardous Materials 2008; 155(1-2):385-92.
11. Karapanagioti HK, Sabatini D, Bowman RS. Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents. Water Research 2005; 39(4):699-709.
12. Zenga Y, Wooa H, Leea G. Adsorption of Cr (VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites. Microporous and Mesoporous Materials 2010;130 (1-3):89-91.
13. Noroozifar M, Khorasani-Motlagh M, Gorgij MN, Naderpour HR. Adsorption behavior of Cr (VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N_,N_,N_-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent. Hazardous Materials 2008; 155: 566-71[in Persian].
14. Leyva-Ramo R, Jacobo-Azuara A, Diaz-Flores PE. Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. Colloids and Surfaces. A. Physicochemical and Engineering Aspects. 2008; 330:35-41.
15. Chutia P, Kato S, Kojima T, Satokawa S. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites. J Hazard Mater 2009; 162(1): 204-11.
16. Gupta SS, Bhattacharyya KG. Removal of Cd (II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. J Hazard Mater 2006; 128(2-3):247-57
17. Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Adv Colloid Interface Sci. 2008;140(2):114-31
18. Tomasevic-Canovic M, Dakovic A, Rottinghaus G. Surfactant modified zeolites-new efficient adsorbents for mycotoxins. Microporous and Mesoporous Materials 2003; 61:173-80.
19. Oliveira CR, Rubio J. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. J Minerals Engineering 2007; 20(6):552-8.

20. Rajnov N, Popov N, Janev I, Popova T, Parvanov B, Konkin G. Mineralogical-physico-chemical and technological characteristics of zeolitesed tuff “deposits in the Eastern Rhodopes. Natural Zeolites, Sofia 1997: 263-75.
21. AWWA, APHA. Standard Method foe the Examination of Water and Waste water. 21th Edition.2005.
22. Haggerty GM, Bowman RS. Sorption of Chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. Biol Trace Elem Res 2012: 147:180–188.
23. Koh SM, Dixon JB. Preparation and Application of Organo-minerals as Sorbents of Phenol, Benzene and Toluene. Applied Clay Science 2001;18 (3-4):111-22.
24. James D. Prikryl, Roberto T. Pabalan. Sorption of Uranium (6+) and Neptunium (5+) by Surfactant-Modified Natural Zeolites. Mat Res Soc Symp Proc 1999; 556: 215-23.
25. Ghiaci M, Abbaspour A, Kia R. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Benzene, Toluene, and Phenol onto Organo-Zeolites and As-Synthesized MCM-41. Separation and Purification Technology 2004; 40: 217-29.
26. Karapanagioti HK, Sabatini DA, Bowman RS. Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents. Water Research 2005;39:699-709.
27. Davis S.W, Powers S.E, Alternative sorbents for removing MTBE from gasoline-contaminated ground water, J. Environ. Eng 2000; 126 (4), 354– 360.
28. Esalah JO, Weber ME, Vera JH. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. Canadian Journal of Chemistry 2000; 78: 948-54.
29. Peter E, Kalman A. Quantitative X-ray analysis of crystalline multicomponent systems. Acta Chimica Hungar 1964;41: 413- 22
30. Weirich DB, Hari R, Xue H. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. Environmental Technology. 2002;36:328 -36.
31. Zhou D, Zhang L, Zhou J, Guo S. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. Water Research. 2004;38:2643-50.
32. Mehrasbi M, Farahmand Z. Heavy metal removal in aquatic environment by adsobtion in bana skin. Health and environment 2006; 1: 55-6 [In Persian].

Investigating the isotherm and kinetics of lead and cadmium absorption from leachate of waste materials by natural sorbents

Mohsen Sadani[1], Mitra Gholami[2], Seyd Kamal Ghadiri[3], Esmaeil Shoja4, Ehsan Abouee Mehrizi[5]

Original Article

Abstract

Background: Presence of heavy metals in leachate due to the biological accumulation characteristics of these materials endangered the living creatures' health especially human. Purpose of this study is to study and investigate the possibility of two metals' absorption i.e, lead and cadmium from leachate by natural zeolite clinopteliolit and increase of the ability to absorb the zeolite by modified surface.

Methods: To examine these two metals 'ability in absorption (lead and cadmium) and variables such as type of sorbent, sorbent concentration and contact time were studied. Zeolites samples used by the tests i.e, X-ray Florescence, the spectrum of X-ray diffraction and BET were analyzed for compound identification.

Findings The absorption efficiency of the modified zeolites was increased from 4.2 and 5.3 percent to 71.6 and 75.2٪ for lead and cadmium respectively. With increasing the surfactant concentration from 2 to 20 mmol/L, the absorption efficiency of modified zeolit for lead and cadmium was increased to 71 and 74%, respectively. The best isotherm model for lead adsorption was Freundlich model, with a determination coefficient equal to 0.99, and for cadmium it was Langmuir model with a determination coefficient equal to 0.99.

Conclusion: The modified zeolite with surfactant can be used as an appropriate adsorbent for separation of heavy metals from waste leachate. Lead and cadmium absorbed in single layer on the modified zeolite with surfactant and with comparing parameters of different studied isotherm models indicated that the capacity of modified zeolite for lead adsorption was more than cadmium adsorption, but cadmium was absorbed with higher energy.

Keywords: Leachate, Heavy metals, Non-Modified Zeolite, Surfactant-Modifie Zeolite

Citation: Sadani M, Gholami M, Ghadiri SK, Shoja E, AboueeMehrizi E. **Investigating the isotherm and kinetics of lead and cadmium absorption from leachate of waste materials by natural sorbents.** J Health Syst Res 2013; 9(10):1094-1107

Received date: 13/02/2013 **Accept date: 25/07/2013**

1. PhD Student, Environment research center, Isfahan University of medical sciences, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences-Yazd, Yazd, Iran
2. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. PhD Student, Tehran university of Medical Sciences, Tehran, Iran
4.Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Public Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran
5.Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran (Corresponding Author) Email: ehsan.abouee@gmail.com