إمكانية استخدام خام الزيوليت الطبيعي في إزالة الكادميوم من محاليل مائية

بتول سلامه*[1] وليلى حبيب[1]

(1). قسم علوم التربة والمياه، كلية الزراعة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.
(*للمراسلة: بتول سلامه. البريد الإلكتروني: batoolzaka@gmail.com).

تاريخ الاستلام: 2018/02/02 تاريخ القبول: 2018/06/19

الملخص

هدف البحث بداية توصيف خام الزيوليت بواسطة انعراجات الأشعة السينية، ومن ثم دراسة إمكانية استخدامه في إزالة الكادميوم من محاليل مائية، وذلك بشروط مختلفة مثل: قطر حبيبات الزيوليت، وتركيز الأيون الابتدائي، وزمن التماس (الرج)، ونسبة الزيوليت إلى المحلول، ودرجة pH. ثم أُنشئ منحني الادمصاص باستخدام طريقة الادمصاص على دفعات (Batch adsorption experiments). تم تمثيل بيانات الادمصاص باستخدام نموذجي لانغمير وفريندلش. بينت نتائج تحليل الزيوليت السوري المستخدم أن فلزي الأنالسيم والفليبسيت هما الفلزان المسيطران على أنواع الزيوليت المختلفة، مع وجود فلزات غير زيوليتية مرافقة كالوارتز والكالسيت ومعادن طين من نوع السمكتيت. يمتلك الزيوليت الخام قدرة عالية على إزالة الكادميوم من المحاليل المائية، حيث بلغت سعة الادمصاص العظمى للكادميوم حوالي 28 مغ/غ زيوليت. ازداد الادمصاص بازدياد كل من التركيز الابتدائي للكادميوم، وزمن الرج ودرجة pH الابتدائية. كان مجال pH المفضل لادمصاص الكادميوم على الزيوليت هو pH 4–6. في حين لم يتأثر الادمصاص بكل من قطر الحبيبات ومعدل المحلول: الزيوليت. نفذت هذه الدراسة في مخبر كيمياء التربة قسم التربة وعلوم المياه للعام 2017/2016 باستثناء دراسة طيف انعراج الأشعة السينية فقد أُجريت لدى الهيئة السورية للطاقة الذرية.

الكلمات المفتاحية: خام الزيوليت، انعراجات الأشعة السينية. ادمصاص، الكادميوم.

المقدمة:

الزيوليتات هي مجموعة من معادن الألومينو–سيلكاتية للقواعد والقواعد الأرضية المعدنية (Na، K، Ca، Mg) العالية التبلور، تتبع مجموعة السليكا الشبكية tectosilicates المكونة من شبكة ثلاثية الأبعاد من رباعيات الوجوه SiO_4^{-4} التي ترتبط فيما بينها بواسطة زواياها الأربعة وتحتوي على قنوات مملوءة بالماء والكاتيونات (Mumpton, 1999) تحتوي الشبكة البلورية على عملية إحلال أيوني متماثل حيث يحل الألومنيوم الثلاثي الشحنة مكان السيليكون رباعي الشحنة المتوضع داخل الوحدات الرباعية مسبباً ظهور شحنة سالبة يتم معادلتها كهربائياً بوجود كاتيونات قاعدية أحادية أو ثنائية الشحنة، تعطى الصيغة العامة للزيوليت:

$$(M_x^+, M_y^{+2})\left(Al_{(x+2y)}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}\right).mH_2O$$

تتراوح سعته التبادلية الكاتيونية (CEC) بين 100– 200 ميليمكافىء/ 100غ (Barbarick and Pirela, 1984) وذلك تبعاً لكل من معدل الإحلال الأيوني المتماثل ونوع الكاتيون المبادل.

ان توفر الزيوليت الطبيعي وانخفاض تكلفته (Abollino *et al.*, 2002)، بالإضافة الى امتلاكه لتركيب مسامي وقدرته على امتصاص الجزيئات بسبب امتلاكه لسعة تبادلية كاتيونية مرتفعة جعلت منه مرشح قوي للاستخدام كركيزة ادمصاص للعناصر الثقيلة (Erdem, 2004). يوجد في القطر العربي السوري توضعات لصخور الحاملة للزيوليت في منطقة السيس تلال مكحيلات والتي تبعد 170 كم جنوب شرق مدينة دمشق (المؤسسة العامة للجيولوجيا، 1990)، وهي متكشفة على السطح أو بالقرب منه مما يجعل عمليات التنقيب عنها بطرائق منجمية بسيطة وبتكاليف مادية منخفضة. ويقدر إجمالي الاحتياطي الكلي لخام الزيوليت بنحو 655 مليون طن (Imadi, 2003).

يعتبر الكادميوم أحد المعادن الثقيلة التي تسبب تهديداً خطيراً على البيئة، وذلك نظراً لسميته العالية لكل من الإنسان والحيوان (Castaldi *et al.*, 2008)، ويصنف الكادميوم على أنه من أكثر المعادن الثقيلة سمية في الطبيعة، ويعود ذلك لحركيته العالية فهو يوجد على شكل شاردي Cd^{2+} أو $Cd(H_2O)_6^{2+}$ في المسطحات المائية عند درجة pH < 8 (Anielak and Schmidt, 2011).

طُورت طرق عديدة لإزالة أيونات الكادميوم من المياه الملوثة على مدى سنوات كالترسيب، والتبادل الأيوني، وعمليات مرتبطة بتقنية استخدام الأغشية، وتقنيات كيميائية كهربائية، وعمليات بيولوجية (Mahabadi *et al.*, 2007) . حالياً يعتبر الادمصاص تقنية بسيطة وفعالة لمعالجة المياه بشكل عام والمياه العادمة بشكل خاص. لقد اهتمت الكثير من الدراسات بادمصاص الكادميوم (Baker *et al* ., 2009; Khachatryan, 2014; Kosobuki *et al.*, 2008; Hamidpour, 2010)، ويعتمد نجاح عملية الادمصاص بشكل كبير على تطوير ركائز ادمصاص فعالة. يبدو الزيوليت بسبب انتشاره الطبيعي ورخص ثمنه مرشح قوي للاستخدام كركيزة ادمصاص واعدة في عمليات التنقية المعدنية للمياه الملوثة بالمعادن الثقيلة (Alvarez–Ayuso *et al.*, 2003). حيث استخدم Pawluk *et al.*, (2013) الزيوليت لإزالة كل من Cd و Ni و Pb و Zn و Cu من مياه الجريان السطحي للطرقات وأظهرت نتائجه أن الزيوليت يمكنه أن يكون وسط مشجع لإزالة هذه الكاتيونات منها.

سجلت آليات عديدة لادمصاص الكادميوم على سطوح الادمصاص كعملية التبادل الكاتيوني Ion exchange، تشكيل معقدات سطحية، ترسيب سطحي precipitation، وتشكيل أطوار لابلورية غروية على السطح والانتشار إلى داخل المسامات الميكرونية للحبيبات (Bhattacharya *et al.*, 2006; Christl and Kretzschmar, 1999).

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يتناول خامة طبيعية متوفرة في القطر العربي السوري وذات كلفة منخفضة ولم تدخل في الاستثمار بعد على الرغم من مواصفاتها المهمة، كما تهتم بتلوث المياه بالكادميوم الذي يعتبر أحد أهم الملوثات المعدنية البيئية. يهدف البحث إلى تحديد هوية خام الزيوليت الطبيعي السوري من منطقة السيس، تلال مكحيلات وذلك بواسطة تقنية انعراجات الأشعة السينية X Ray Difraction (XRD) ودراسة قدرته على ربط الكادميوم من محاليل مائية.

مواد البحث وطرائقه:

خام الزيوليت: تم الحصول عليه من الهيئة العامة للبحوث الزراعية، يعود مصدره لمنطقة السيس، تلال مكحيلات التي تبعد 170 كم جنوب شرق دمشق، أُخذت عينة وغسلت بالماء المقطر ثم جففت هوائياً ثم في الفرن على حرارة 50° م لمدة ساعتين، طُحنت الحبيبات الكبيرة منه، ومن ثم تنخيله بمنخل أقطاره 2 مم.

توصيف الزيوليت: تم دراسة الخصائص الكيميائية والمنرالوجية للعينة المدروسة: دُرس التركيب المنرالوجي للزيوليت بواسطة جهاز الأشعة السنية (XRD)، وتم الكشف عن هوية المعادن بواسطة برنامج تحليل الأشعة السينية (Xpowder–12). قيست درجة pH خام الزيوليت في وسط مائي فكانت قيمتها عالية (9.9) وذلك بسبب ارتفاع تركيز الصوديوم فيه (Na_2O %2.44). قُدرت سعة التبادل الكاتيونية CEC بطريقة خلات الأمونيوم (Cerri *et al.*, 2002)، فكانت قيمتها 113 ميليمكافئ/100غ، وكانت أعلى من الزيوليت الإيراني الذي يملك CEC 94 ميليمكافئ/100غ (Hamidpour, 2010)، والزيوليت الأردني 74 ميليمكافئ/100 (Manolov *et al.*, 2005). بلغ السطح النوعي للزيوليت الذي قدر من قبل حاتم (2017) بطريقة Sears (1956) 183 م^2/غ. وتعتبر هذه القيمة مرتفعة قليلا إذا ماقورنت مع عينات مأخوذه من منطقة تل أم أذن والتي تراوحت قيمة السطح النوعي بين 60–120 م^2/غ (قواص وراهب، 2005). يبين الجدول (1) بعض خصائص خام الزيوليت السوري.

الجدول 1. خصائص خام الزيوليت السوري

خصائص خام الزيوليت	القيم
$pH_{(H2O)}$	9.9
الكربونات الكلية %	20
السطح النوعي م2/غ	183
السعة التبادلية الكاتيونية ميليمكافئ/100غ	113
Ca-متبادل ميليمكافئ/100غ	24
Mg-متبادل ميليمكافئ/100غ	10

أما تركيب خام الزيوليت فهو SiO_2 %38.26، Al_2O_3 %10.2، Fe_2O_3 %10.86، MnO %0.14، MgO %9.90، CaO %11.94، TiO_2 %1.78، P_2O_5 %0.56، Na_2O %2.44، K_2O %1.03 (CO_2 + H_2O) %12.8. وتشكل معادن الزيوليت بالمتوسط 22% من الزيوليت الخام (سفرجلاني وآخرون، 2010).

دراسة الادمصاص: تم في البداية دراسة أثر العوامل التالية على الادمصاص: زمن التماس، وجرعة الزيوليت، وقطر حبيبات الزيوليت، ودرجة pH على ادمصاص الكادميوم. نفذت هذه التجارب بوضع 0.3غ خام الزيوليت (قطر < 2 مم) في عبوة بلاستيكية سعة 50 مل وإضافة 30 مل من محلول مائي للكادميوم تركيز 100 ppm والذي حُضّر انطلاقاً من ملح $Cd(NO_3)_2$، تم ضبط درجة pH على 6.8±0.1 باستثناء التجربة التي تدرس أثر pH على الادمصاص وذلك باستخدام محلولي HNO_3 0.1M أو KOH 0.01M. تم رج العبوات لمدة 4 ساعة. نفذت التجارب في حرارة الغرفة (25±2C°)، تم تحريك العبوات باستخدام رجاج دوراني بسرعة 250د/د. فُصل محلول التوازن بالطرد المركزي لمدة 10د على سرعة 2000د/د، تلاها ترشيح بورق ترشيح نوع MN 640d وهو المكافئ لـ Whatman 42. أُضيف 1 مل من حمض الأزوت 0.1M للرشاحة الناتجة لجميع التجارب المنفذة وحفظت بالبراد لحين التقدير باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Spectra AA 220).

لتحديد أفضل زمن تماس تم رج العينات مدة 24 ساعة (1440 د)، وسُحب عبوتين عند أزمنة رج 20, 40، 60، 80، 100، 120، 240، 480، 1440 دقيقة. بعد فصل محلول التوازن بواسطة الطرد المركزي، رُشح بورق ترشيح نوع MN 640d وقياس تركيز الكادميوم بالرشاحة.

لدراسة أثر جرعة الزيوليت على ادمصاص الكادميوم: أخذت أوزان متزايدة من الزيوليت (0.2، 0.3، 0.6، 1، 1.5 و 2غ)، وبالتالي تم الحصول على معدلات استخلاص (W:V) 1:150، 1:100، 1:50، 1:30، 1:20، 1:15 على التوالي. نفذت بمعدل 3 مكررات لكل معامل استخلاص.

لدراسة تأثير قطر حبيبات الزيوليت على ادمصاص الكادميوم: بعد فصل عينة خام الزيوليت لشرائح حبيبية متدرجة وهي (< 0.05، 0.1–0.05، 0.2–0.1، 1–0.2، 2–1، >2 مم)، وُضع 0.3 غ زيوليت من كل شريحة في عبوة بلاستيكية سعة 50 مل وإضافة 30 مل محلول الكادميوم تركيز 120ppm بمعدل 3 مكررات.

لدراسة تأثير درجة الـ pH الابتدائية: تم ضبطها في العبوات البلاستيكية بعد وضع الزيوليت ومحلول الكادميوم بواسطة HNO_3 (0.1M) و KOH (0.01M) على درجات pH 3، 4، 5، 6، و 7. وحُضر أيضاً 3 مكررات عند كل درجة pH ابتدائية.

إنشاء منحني ادمصاص متساوي الدرجة:

تم إنشاء منحني الادمصاص باستخدام طريقة الادمصاص على دفعات (batch experiment)، حُضرت محاليل مائية متزايدة التركيز للكادميوم (5, 10, 20, 40, 60, 80,100, 200, 300, 400, 500 ppm)، انطلاقا من محلول أُم تركيزه 500 ppm Cd، وذلك بأخذ حجم معين (بما يناسب كل تركيز) من المحلول الأم وإكماله بالماء المقطر للوصول لحجم 30 مل. نُفذت التجربة بمعدل ثلاث مكررات لكل تركيز. وحُسب الكادميوم المدمص وفق العلاقة الحسابية التالية:

$$q = \frac{(c_i - c_f)x\ v}{w} \qquad (1)$$

حيث q كمية الكادميوم المدمصة مغ Cd/غ زيوليت، C_i و C_f تركيز الكادميوم في المحلول الابتدائي والتوازني مقدراً بالملغ/ليتر على التوالي، V: حجم المحلول (مل)، W: وزن عينة خام الزيوليت بـ غ.

نظريات (نماذج) الادمصاص:

نموذج لانغمير:

وضع في العام 1918 وسُمي بنظرية الطبقة الواحدة أيضاً، وقد شاعت هذه النظرية كثيراً كواحد من النماذج البارزة لدراسة الادمصاص في الأوساط الطبيعية بشقيها الأنيوني والكاتيوني. واتخذ النموذج للجانب التطبيقي صيغة رياضية مبسطة كما في التالي:

$$q = \frac{K_l C q_{max}}{1 + K_l C_e} \qquad (2)$$

حيث: q كمية المادة المدمصة عند التوازن (تقدر بـ مغ/غ من ركيزة الادمصاص)، C_e التركيز التوازني (يقدر بـ مغ/ليتر)، q_{max} الكمية العظمى التي يمكن ادمصاصها من المادة على شكل طبقة واحدة مكتملة حول سطح ركيزة الادمصاص (تقدر بـ مغ/غ من ركيزة الادمصاص)، K_L ثابت لانغمير(ليتر/مغ)، ويعبّر عن الألفة بين طرفي الادمصاص ويدل على طاقته حيث كلما ارتفعت قيمة الثابت تكون طاقة الادمصاص أكبر.

وللتحقّق أنّ الادمصاص يتم فعلاً وفقاً لهذا النموذج يمكن ترتيب العلاقة السابقة ليصبح:

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{q_{max}K_l} + \frac{Ce}{q_{max}} \quad (3)$$

بعدها يجري تمثيل هذه العلاقة بيانياً في الجملة الإحداثية $\frac{C_e}{q}$ vs C_e، فالميل في هذا التمثيل هو $\frac{1}{q_{max}}$ وقاطعه مع محور العينات هو $\frac{1}{q_{max}K_l}$.

نظرية فريندليش (Freundlich)

تعتبر نظرية فريندليش نموذج مثالي للبحث في الادمصاص فوق سطوح غير متجانسة الأمر الذي يفسّر شيوعه كنموذج تجريبي يصلح لدراسة ادمصاص الذائبات في التربة في مجال واسع من التراكيز. ووضعت له العلاقة الرياضية التالية:

$$q = K_F . c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

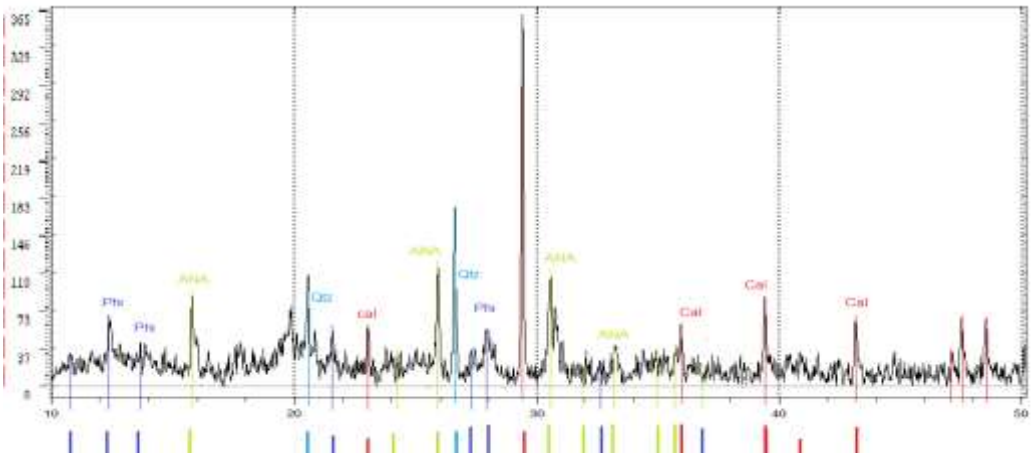
حيث K_F ثابت فريندليش وهو ثابت تجريبي يعبر عن درجة الألفة بين طرفي الادمصاص، n ثابت تجريبي يذكّر بسعة الادمصاص. في الواقع إن هذه العلاقة هي مجرد علاقة تجريبية لا تقوم على أسس ولا على فرضيات أو منطلقات محدّدة. يمكن الحصول في هذا النموذج على ثوابت العلاقة انطلاقاً من المعطيات التجريبية، ويجري ذلك بتحويل العلاقة إلى شكلها اللوغاريتمي الخطي الآتي:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n}.\log\ C_e \quad (5)$$

تمهيداً لتمثيلها البياني في الجملة الإحداثية $\log q$ vs $\log C_e$، فالميل في هذا التمثيل هو $\frac{1}{n}$ وقاطعه مع محور العينات هو $\log K_F$. يشكل هذا التمثيل مقياس من خلال "خطيته" لدرجة استجابة المعطيات التجريبية للنموذج. ويوصف الادمصاص بأنه طبيعي نموذجي إذا وقعت قيمة 1/n من (0 < 1/n <1)، ويوصف الادمصاص بأنه عكوس إذا تناهت قيمة (*1/n*) إلى الصفر، ويكون الادمصاص تشاركياً إذا تناهت قيمة (*1/n*) إلى الواحد.

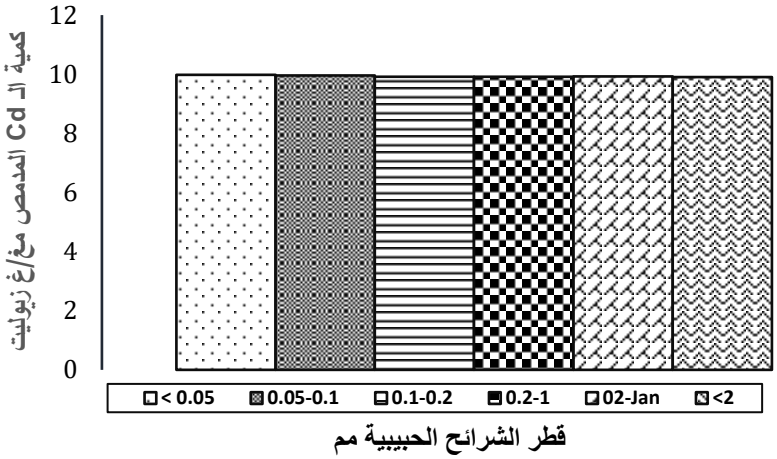
النتائج والمناقشة:

توصيف الزيوليت: يُظهر الشكل (1) نمط انعراجات الأشعة السينية XRD لعينة خام الزيوليت. حيث يبين نمط XRD، وبعد الكشف عن هوية المعادن بواسطة برنامج تحليل الأشعة السينية (Xpowder-12) أن فلزي الأنالسيم والفليبسيت هما الفلزان المسيطران على أنواع الزيوليت المختلفة، مع وجود فلزات غير زيوليتية مرافقة كالوارتز والكالسيت ومعادن طين من نوع السمكتيت.



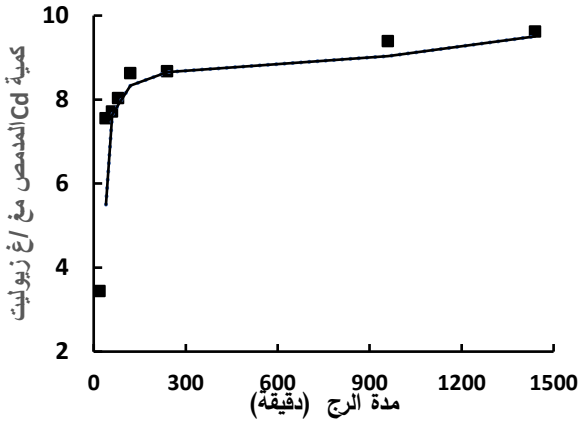
الشكل 1. نتائج انعراجات الأشعة السينية عند مستوى XRD 2 : PHI= Phylipsite، ANA= Analsim، Quartez =Qtz، Calcite =Cal.

أثر قطر حبيبات الزيوليت على الادمصاص: يبين الشكل (2) أن كمية الكادميوم المدمصة على الشرائح الحبيبية المختلفة الأحجام من الزيوليت الطبيعي، كانت متقاربة جداً، وكانت هذه النتائج متشابهة مع نتائج Baker *et al.*, (2009) و Zeatoun *et al.*, (2007). تعتبر هذه النتيجة منطقية وذلك لأن السطح الخارجي يشكل 1% من السطح النوعي للزيوليت (flaningen and Mumpton, 1981)، تدل هذه النتيجة أن عملية الادمصاص هذه هي انتشار داخل حبيبات الكتلة (الزيوليت). انطلاقاً من هذه النتيجة تم تنخيل الزيوليت على 2 مم لاستخدامه في التجارب اللاحقة.



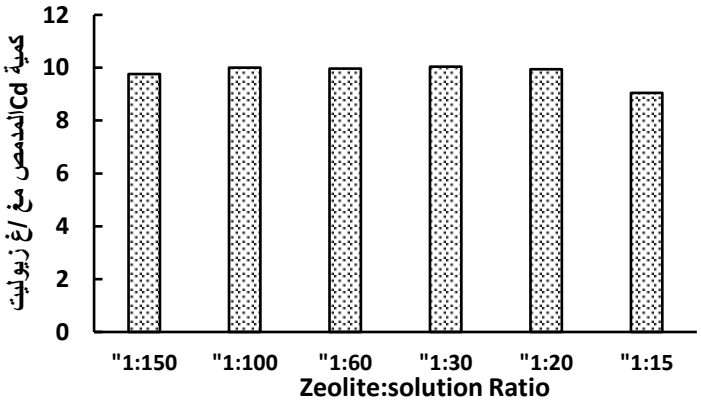
الشكل 2. تأثير قطر حبيبات الزيوليت على ادمصاص الكادميوم.
التركيز الابتدائي للكادميوم 120مغ/ل، تركيز المعلق 1%، سرعة الرجّ 250د/د، درجة pHالابتدائية 6.8

تأثير زمن التماس: يمكن تمييز مرحلتين للادمصاص (الشكل 3)؛ الأولى مستقيمة حادة نسبياً وتعبر عن حدوث ادمصاص سريع جداً، والمرحلة الثانية يكون الادمصاص فيها شبه ثابت حيث يحصل ادمصاص محدود للكادميوم. حيث ادمص حوالي 75% من الكادميوم المضاف بعد 40 د. أما المرحلة الثانية شبه الثابتة فبدأت بعد 120د من الرج، وكانت كمية الكادميوم المدمصة خلالها تقريبا ثابتة. يمكن تفسير هذه الظاهرة للاستخدام السريع لمعظم لسطوح الادمصاص المتاحة عند بداية التماس، لكن مع ازدياد التغطية، ينخفض عدد المواقع السطحية المتاحة للادمصاص، وينخفض معدل الادمصاص، حتى الوصول إلى التوازن (Zhang and Hou, 2008; Hamidpour *et al.*, 2010). يُعزى الادمصاص السريع للكادميوم على الزيوليت للادمصاص الكيميائي أكثر منه فيزيائي (Hamidpour *et al.*, 2010). نفس النتائج حصل عليها كل من Mohapatra and Anand (2007) و(2007) Álvarez-Ayuso García-Sánchez الذين درسوا إزالة الكادميوم من المحاليل المائية باستخدام الكروميت والزيوليت من نوع palygorskite على التوالي.



الشكل 3. تأثير زمن التماس على إزالة الكادميوم من محاليل مائية باستخدام الزيوليت.
التركيز الابتدائي للكادميوم 100مغ/ل، تركيز المعلق 1%، سرعة الرجّ 250د/د، درجة pHالابتدائية 6.8

أثر معدل الزيوليت الى المحلول: إن زيادة معدل وزن الزيوليت الى حجم المحلول من 1:150 إلى 1:15 مروراً بـ1:100، 1:60، 1:30، 1:20 لم تترافق مع زيادة مهمة لكمية الكادميوم المدمصة (الشكل 4)، حيث بلغت حوالي 9 مغ/غ زيوليت وبناء عليه فقد اعتمد المعدل 1:100 (محلول: زيوليت) وذلك انسجاماً مع الدراسات ذات الصلة السابقة.



الشكل .: أثر معدل الزيوليت إلى المحلول على ادمصاص الكادميوم على الزيوليت
تركيز ابتدائي 100 جزء بالمليون

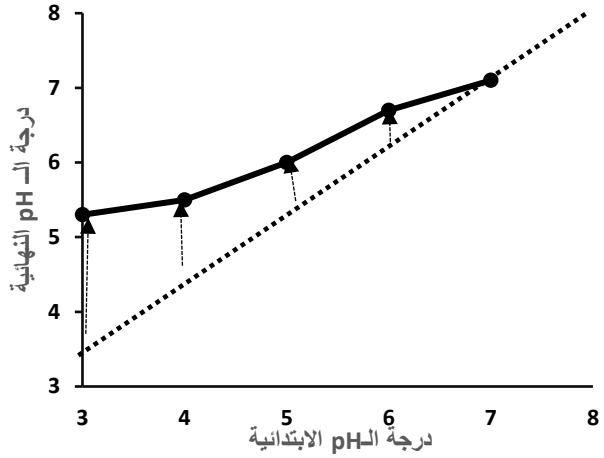
تأثير درجة الـ pH على ادمصاص الكادميوم: حُدد مجال تغير الـ pH بين 3 و7 وذلك لتجنب حدوث ترسيب على شكل اكسيد أو حلمهة الأيون عند درجات pH أعلى من7، او انحلال الزيوليت عند درجات pH أقل من 3. يبدو من الشكل (6) أن ادمصاص الكادميوم على الزيوليت يعتمد بشكل كبير على درجة pH المحلول الإبتدائية. حيث ازداد ادمصاص الكادميوم على خام الزيوليت مع ارتفاع درجة الـ pH، وازدادت النسبة المئوية للكادميوم المزال من المحلول حوالي 77% عند درجة pH 3 الى 100% عند درجة pH 7. يلاحظ ازدياد طفيف في كمية الكادميوم المُزالة في مجال pH 6–7. أكدت نتائج Ugrina *et al.*, (2013) أن المجال الأعظمي لادمصاص الكادميوم على الزيوليت هو في مجال pH 4–7. تتميز العناصر المعدنية بشكل عام بألفة تجاه ركائز الادمصاص عموماً وأكاسيد الحديد والألمنيوم والمنغنيز خصوصاً، فالظاهرة تبقى بجانبها الكمي والنوعي محكومة بدرجة pH. فاستناداً إلى عجيب (2002) يمكن القول بأن لدرجة pH دور رئيس لسببين، فهي العامل الذي يتوقف عليه شحنة السطح، وهو يحدد في الطرف الآخر طبيعة الأنواع الأيونية

الكيميائية الذائبة للمعدن في المحلول ويحدد له معقداته الهيدروكسيلية. فعند درجة pH < 6.5 يكون شكل الكادميوم السائد هو الكاتيون الثنائي Cd^{2+} وجزء قليل على شكل $Cd(OH)^{+}$ و $Cd(OH)_2$ (Gustafsson, 2006). أما بالنسبة لسطوح ادمصاص مكونات خام الزيوليت كمعادن السمكتيت ومعادن الزيوليت فهي تحمل شحنة سالبة ثابتة ناتجة عن عملية الاحلال الأيوني المتماثل يمكن أن تساهم في ربط الكادميوم على هذه السطوح مهما كانت درجة الـpH وهي على الغالب المسؤولة عن إزالة حوالي 77% من الكادميوم عند درجة pH 3، لكن بقيت هذه النسبة أقل منها عند درجات الـpH الأعلى يمكن أن يعزى ذلك لحدوث عملية التنافر التي قد تحصل بين كاتيونات الكادميوم Cd^{2+} والمواقع السطحية الموجبة التي تظهر نتيجة ضم بروتونات الهيدروجين كما في التفاعلات السابقة (Kaya and õren, 2005). مع ارتفاع درجة الـpH تزداد كمية الشحنات السالبة على السطح نتيجة تشرد المواقع السطحية النشطة كما في التفاعل (Bhattacharya and Gupta , 2008):

$$M - OH + OH^- \leftrightarrow MO^- + H_2O \quad (7)$$

$$2MO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow (MO^-)_2Cd \quad (8)$$

يُظهر الشكل (5) تغيرات درجة الـ pH النهائية خلال عملية الادمصاص. حيث أن قيم الـ pH الابتدائية الحامضية ارتفعت واتجهت لتصبح قريبة من التعادل عند انتهاء زمن الرج (4 سا). ربما يعزى ذلك الى القدرة التنظيمية للزيوليت، والتي تأتي بشكل أساسي من ربط بروتونات الهيدروجين على مواقع لويس القاعدية على سطوح مكونات الزيوليت الخام (معادن السمكتيت، أكاسيد الحديد، الزيوليت).



الشكل 5. تغيرات درجة الـ pH خلال التجربة

كما في التفاعل التالي (Trgo and Peric, 2003):

$$SiOH + H^+ \leftrightarrow Si - OH_2^+ \quad (6)$$

حيث يحدث هذا التفاعل عند درجات الـ pH المنخفضة. تعتبر درجة pH المحلول المتغير المهم، الذي يتحكم في ادمصاص المعدن على السطوح الداخلية لمنظومة طين–ماء (Kaya and Ören, 2005).

يمثل M الكاتيون المركزي على سطح الزيوليت أو الأوكسيد.

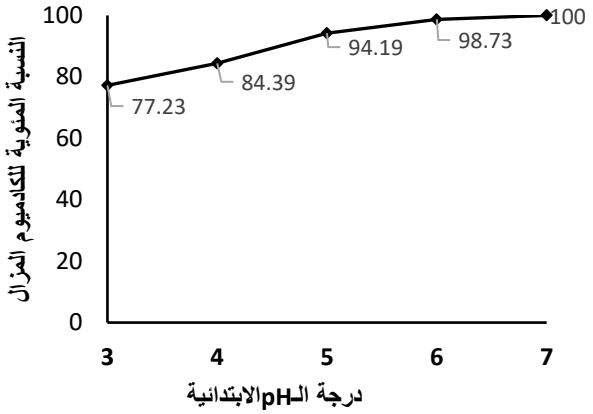
يُظهر الشكل (5) تغيرات درجة الـ pH النهائية خلال عملية الادمصاص. حيث أن قيم الـ pH الابتدائية الحامضية ارتفعت واتجهت لتصبح قريبة من التعادل عند انتهاء زمن الرج (4 سا). ربما يعزى ذلك الى القدرة التنظيمية للزيوليت، والتي تأتي بشكل أساسي من ربط

بروتونات الهيدروجين على مواقع لويس القاعدية على سطوح مكونات الزيوليت الخام (معادن السمكتيت، أكاسيد الحديد، الزيوليت)، كما في التفاعل التالي (Trgo and Peric, 2003):

$$SiOH + H^+ \leftrightarrow Si{-}OH_2^+ \quad (6)$$

حيث يحدث هذا التفاعل عند درجات الـ pH المنخفضة. تعتبر درجة pH المحلول المتغير المهم، الذي يتحكم في ادمصاص المعدن على السطوح الداخلية لمنظومة طين–ماء (Kaya and Ören, 2005)

من أجل معرفة آلية الادمصاص، اقترحت بعض الدراسات مراقبة pH محلول التوازن لمحاليل كادميوم تبعا لتراكيز معدنية مختلفة (Zhu *et al.*, 2008). يلاحظ انخفاض تدريجي لدرجة الـ pH النهائية مع ازدياد التركيز التوازني للكادميوم الثنائي (الشكل 7) . إن انخفاض درجة الـ pH النهائية للمحلول مع ازدياد التركيز التوازني للمعدن



الشكل 6. أثر درجة الـpH الابتدائية على النسبة المئوية للكادميوم المزال من المحلول.
التركيز الابتدائي لمحلول الكادميوم 100مغ/ل، تركيز المعلق 1%، زمن التماس 4 سا.

ربما يشير إلى أن الآلية السائدة لادمصاص الكادميوم هي تبادل كاتيوني بين الكادميوم والكاتيونات السطحية (Zhu *et al.*, 2008) كما يلي:

$$XH + Cd^{2+} \leftrightarrow XCd^+ + H^+ \quad (9)$$

$$Si - ONa + H_2O + Cd^{2+} \leftrightarrow SiOCdOH + Na^+ + H^+ \quad (10)$$

إن انخفاض درجة الـ pH النهائي عند التراكيز المرتفعة للكادميوم في محلول التوازن يشير أنه من المحتمل أن تكون الآلية السائدة هي تشكيل معقدات سطحية أي ادمصاص نوعي يؤكد ذلك التغير الواضح في درجة الـpH النهائية للمحلول (Zhu *et al.*, 2008):

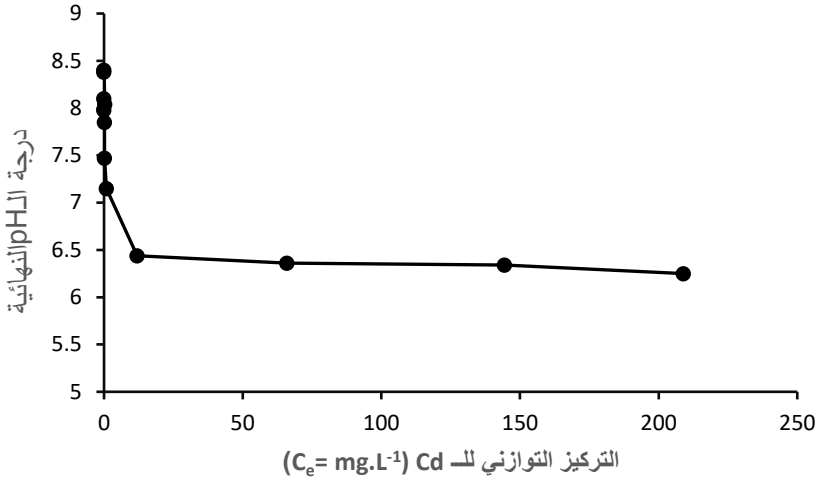
$$(11) \quad SiOH + Cd^{2+} \leftrightarrow SiOCd^+ + H^+$$

$$(12) \quad 2SiOH + Cd^{2+} \leftrightarrow (SiO)_2\, Cd + 2\,H^+$$

يمكن أن يشارك في هذه التفاعلات ما تحويه عينة الزيوليت الخام من أكاسيد الحديد التي تظهر كما هو معلوم إلفه عالية وكفاية كبيرة لادمصاص العناصر المعدنية. يرى في هذا السياق Bruemmer *et al.*, (1988) أن الغوتيت يلعب الدور المذكور، مشيرين إلى أن ذلك يجري بآلية تشمل ادمصاصاً خارجياً يتركز على السطح، وانتشاراً من مواقع الادمصاص الخارجية إلى مواقع ارتباط داخل الشبكة

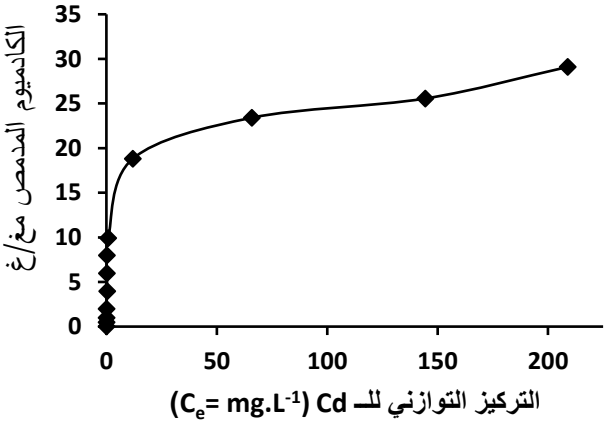
البلورية، ومن ثم تثبيت لكامل المعدن داخل الشبكة. في كافة الأحوال يمكن أن يكون الترسيب السطحي ميكانيكية أخرى عند تراكيز أعلى لأيون الكادميوم Cd^{2+} والتي يؤكدها تحرر أيونات الهيدرونيوم.

$$(13)\quad Cd^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_{2(s)} + 2H^+$$



الشكل 7. تأثير التركيز التوازني للـ +Cd2 على درجة pH النهائية للمحلول

منحني ادمصاص الكادميوم على الزيوليت: تعد منحنيات الادمصاص Adsorption Isotherm المدخل الأول إلى دراسة الظاهرة بجوانبها الكمية والنوعية، وذلك باعتبارها تابعاً يمثل العلاقة الكمية–التوازنية بين طرفي الظاهرة وهما التركيز التوازني (C) من ناحية والكمية المدمصة (Q) من ناحية أخرى. وذلك بهدف دراسة سعة الادمصاص (Q_{max}) والفة ادمصاص الكادميوم على سطوح الزيوليت الخام. يأخذ منحني ادمصاص الكادميوم على الزيوليت منحى شكل L (شكل 8) ويسمى بمنحي ادمصاص لانغمير أو منحني الطبقة الادمصاصية الوحيدة، تكون الألفة فيه بحسب زاوية الميل الأولية على وجود إلفة عالية بين الكادميوم ومواقع



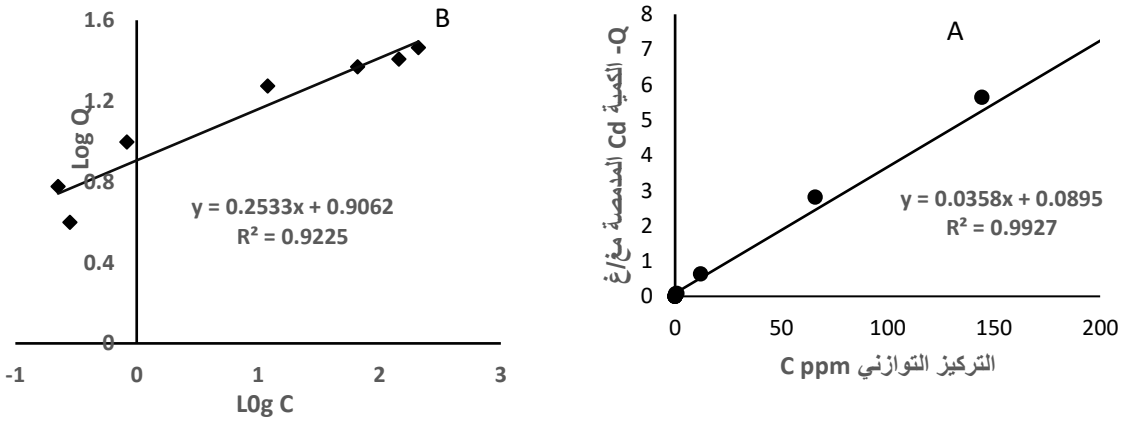
الشكل 8. منحني ادمصاص الكادميوم على الزيوليت
عند تراكيز 0- 500 ppm ، درجة 6.8 pH

الادمصاص الشاغرة على سطوح خام الزيوليت، لكن تنخفض في المراحل الأخيرة مع تقدم تركيز الكادميوم في محلول التوازن.

بصرف النظر عن الدور الذي يمكن أن يلعبه التباين في طاقة المواقع الادمصاصية لخام الزيوليت، يمكن للمجال التركيزي الذي دُرست ظاهرة الادمصاص فيه أن يلعب دوراً بارزاً يمكن أن يطمس دور التباين الطاقي لمواقع الادمصاص خاصة عند التراكيز المرتفعة. هذا الدور للمجال التركيزي وبالاستناد إلى Mc Lean and Bledose (1992) يحدد آلية الظاهرة ويجعلها تتراوح بين ادمصاص نوعي Specific adsorption يطغى في المجال التركيزي المنخفض، والتبادل الأيوني أو الترسيب في المجال التركيزي المرتفع.

إن دخول الجملة الادمصاصية طوراً يمتزج فيه الادمصاص بالترسيب من شأنها أن تحد من القيمة التطبيقية للنماذج الادمصاصية. وبهذا التداخل يصبح تقييم الادمصاص وتوصيفه أشد تعقيداً، وتزداد صعوبته بحكم التشابه بين الادمصاص النوعي (الكيميائي) والترسيب. بالرغم من اختلافهما في التعريف كون الادمصاص ظاهرة سطحية ثنائية الأبعاد والترسيب بصفته ظاهرة فراغية ثلاثية الأبعاد، فالظاهرتان تلتقيان بالمقابل في جوانب عده؛ فكلاهما يزيح المعدن من المحلول، ولكليهما رابطه كيميائية، وبكليهما يرتبط الميزان الكمي لشوارد الهيدروجين والهيدروكسيل. هذا التداخل بين الظاهرتين يصبح أشد وأعمق كلما زاد تركيز المعدن، بحيث يتعذر عندئذ معرفة ما إذا كان المعدن قد ادمص بالفعل أم ترسب (Anderson and Rubin, 1981). إن احتمال أوجه التشابه بين هذه التفاعلات والادمصاص الكيميائي يبقي المجال بالمقابل مفتوحاً على أن تستخدم نماذج الادمصاص في سياق لا يهدف إلى تحديد آلية الادمصاص على وجه الدقة، بل يسعى إلى تقييم الظاهرة من باب المقارنة وحسب.

جرى تحليل المعطيات التجريبية بتطبيق نموذجي لانغمير وفريندليش الخطيين (الشكل 9) ويعد هذا التمثيل بمثابة اختبار النموذجين المذكورين وكفايتهما كنموذجين صالحين للتنبؤ بالمعطيات التجريبية، وهو يهدف في الوقت ذاته إلى تعيين بارامترات النموذجين n، K_f و q_{max}، K_L المبينة في الجدول (2) التي تفيد في توصيف الادمصاص وفي إلقاء الضوء على العلاقة بين طرفيه.



الشكل 9. التمثيل الخطي لنموذج الادمصاص: A: نموذج لانغمير B: نموذج فريندليش

يمكن القول بالنظر لقيم R^2 أن للنموذجين مقدرة واضحة على التنبؤ بادمصاص الكادميوم على الزيوليت الخام، إلا أن القيمة المرتفعة لمعامل الارتباط لنموذج لانغمير R^2=0.992 توحي بكفاءة أعلى لهذا النموذج ومقدرة أكبر له على التنبؤ بالمعطيات التجريبية الخاصة بادمصاص الكادميوم على خام الزيوليت بالرغم من عدم تجانس سطوح الادمصاص.

الجدول 2. ثوابت نماذج الادمصاص

لانغمير			فريندليش		
q_{max} mg Cd/g Zeo	K_L	R^2	n	Kf	R^2
27.86	0.000678	0.992	1.791	8.057	0.922

فبالنسبة لنموذج فريندليش جاءت قيمة 1/n= 0.6 أقل من الواحد، وهذا يفضي إلى حقيقة أن الادمصاص نموذجي. ولدى حساب قيمة الثابت R_L الذي يقيس أفضلية الادمصاص وذلك باستخدام ثابت لانغمير K_L بالعلاقة التالية:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \qquad (14)$$

حيث تقيّم قيمة R_L الادمصاص فيكون الادمصاص مفضل عندما تكون قيمة 0<RL<1، ويكون غير مفضل عندما تكون R_L>1 وخطي عندما R_L=1 وغير عكوس عندما R_L=0 (Hamidpour *et al.*, 2010). كانت قيمة RL = 1 عند تراكيز الأولية (5– 60ppm) مما يدل على أن الادمصاص كان خطياً، ثم تراوحت قيمتها بين 0.7–0.9 عن التراكيز الأعلى (80–500 ppm) حيث يكون الادمصاص فيها مفضلاً (Hall *et al.*, 1966) . تعتبر قيمة السعة الادمصاصية العظمى للكادميوم المدمص على شكل طبقة واحدة q_{max}= 28mg.g^{-1} مرتفعة إذا ماقورنت مع نتائج أخرى 9.4 على زيوليت إيراني المنشأ (Hamidpour *et al.*, 2010) لعل السبب في ذلك هو مكونات الزيوليت الخام ونوع معدن الزيوليت، تشكل معادن الزيوليت في دراستنا حوالي 22% من عينة الزيوليت الخام ويدخل أيضاً 10.81% أكاسيد حديد (Fe_2O_3) تتضمن الهيماتيت والماغنيت والليمونيت والغوتيت و6.4% CaO يدخل ضمنها كربونات الكالسيوم (سفرجلاني وآخرون، 2010)، يمكن لهذه المكونات المساهمة في ربط الكادميوم، بينما يشكل الزيوليت من نوع كلينوبتلولايت حوالي 83% من عينة الزيوليت الخام الايراني.

الاستنتاجات:

1– يمتلك خام الزيوليت السوري مقدرة جيدة على إزالة أيونات الكادميوم الثنائية من المحاليل المائية. وقد ازدادت كمية الكادميوم المدمصة على الزيوليت بازدياد التركيز الابتدائي للكادميوم، ودرجة الـ pH، وزمن التماس، بينما لم تتأثر بشكل كبير بالتوزع الحبيبي لحبيبات الزيوليت وتركيز المعلق أو بمعدل محلول: زيوليت.

2– تمكن نموذجي الادنمصاص لانغمير وفريندلش من تمثيل بيانات ادمصاص الكادميوم على الزيوليت، حيث تبين أن ادمصاص أيونات الكادميوم على الزيوليت معقد ويتضمن آليات عديدة تبدأ بالادمصاص النوعي عند التراكيز المتدنية، وتبادل أيوني وترسيب عند التراكيز الابتدائية المرتفعة.

المراجع:

عجيب، علي (2002). الغرويات وخواصها. منشورات كلية الزراعة. جامعة تشرين. سورية.

قواص، حسام الدين وابراهيم راهب (2005). توصيف الخامات السورية الحاوية على الزيوليت من منطقة أم أذن. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية. سلسلة العلوم الأساسية. 37(1).

سفرجلاني، عبد الرحمن،و هانس يوخائيم ماسوني وتوماس تيه (2010). التركيب الكيميائي لتشكيلة السيس المتضمنة خام الزيوليت والمتكشفة في منطقة الحماد السوري. مجلة الاسكندرية للتبادل العلمي. 31: 107–126.

Abollino, O.M.; M. Aceto; E. Malandrino; C. Mentastim; Sarzanini; and F. Petrella (2002). Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy, Distribution, speciation and chemometric data treatment. Chemosphere. 49 (6) : 545–557.

Alvarez-Ayuso, E.; A. Garcia-Sanchez ; and X. Querol (2003). Purification of metal electroplating waters using zeolites. Water Res., 37(20): 4855–4862.

Anderson, M.A.; and J. Rubin (1981). Adsorption inorganics at solid-liquid interface. Ann Arbor Sci.

Anielak, A.; and R. Schmidt (2011). Sorption of lead and cadmium cations on natural and manganese-modified zeolite. J. Polish J. of Environ. Study. 20: 15-19.

Baker. H.M.; A.M. Massadeh; and H.A. Younes (2009). Natural Jordanian zeolite: removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. Environ. Monit. Assess. 157(1-4): 319-330.

Barbarick, A.; and H.J. Pirela (1984). Agronomic and horticulture uses of zeolites. A review. 93-111. In W.G. Pond and F.A. Mumpton zeo-agricultures and aquaculture. Westview Press, Boulder, CO.

Bhattacharyya, K.G.; and S.S. Gupta (2008). Adsorption of a few heavy metals on modified Caolinite and montmorillionite. A review. Advances in Colloid and Interface Science. 140(2): 114-131.

Bhattacharya, A.K.; S.N. Mandal; and S.K. Das (2006). Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents.chem. Eng. J., 123:43-51.

Bruemmer, G.W.; J. Gerth; and K.G. Tiller (1988). Reactions kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by ghoethite. Adsorption and diffusion of metals. Europ. J. Soil Sci., 39(1): 37-52.

Castaldi, P.; L. Santona; S. Enzo; and P.J. Melis (2008). Sorption processes and XRD analysis of natural zeolite exchanged with pb (2+), Cd (2+) and Zn (2+) cations. P.J. Hazard Mater., 156: 428–434.

Cerri, G; A. Langella; M. Pansini and P. Cappelletti (2002). Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudord region in norther Sardinia, Italy. Clays and Clay Minerals. 50:127-135.

Christl, I.; and R. Kretzschmar (1999). Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface; complications for surface site density. Geochim Cosmochim. Acta., 63:2929-2938.

Erdem, E.; N. Karapina; and R. Donat (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites Journal of Colloid Interface Sci,. 280(2): 309–314.

Gustafsson, J.P. (2006). VMINTEQ,2.50, Software Manual (downloaded from http:// www.lwr.kth. Se/English/oursoftware/vminteq/), KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden.

Hamidpour, M.; M. Kalbasi; M. Afyuni; and H. Sharitmadari (2010). Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. Int. Agrophys., 24(3): 253-259.

Hatem, Z.; L. Habib and M. Ghafar (2017). Phosphate removal from natural Syrian zeolitic ore: sorption study. American Journal of Innovative Research and Applied Sciences/ISSN 2429-5396/ www. American- jiras.com

Imadi, F. (2003): Geological map of Syria, explanatory notes. Tell-Al-Sis sheet, scale 1:50000. GEGMR Syria.

Kaya, A.; and A.H. Oren (2005). Adsorption of Zinc from aqueous solution of the bentonite. J. Hazard. Mater., 125: 183-189

Khachatryan, S.H. (2014). Heavy metal adsorption by natural zeolite from natural aqueous solutions. Chemistry and Biology. 2: 31-35.

Kosobuki, P.; M. Kruk; and B. Buszewski (2008). Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolite. Bioresource Technology. 99: 5976 –5972

Ansari Mahabadi, A.; M.A. Hajabbasi; H. Khademi; and H. Kazemian (2007). Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. Geoderma. 137:388-393.

Manolov, I.; D. Antonov; G. Stoilov; I. Tsareva; and M. Baev (2005). Jordanian zeolitic tuff as a raw material for the preparation of substrate used for plant growth. Journal of Central European Agriculture. 6(4):485-494. 16.

Mumpton, F.A. (1999): La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry.Proc. Natl. Acad. Sci., USA. 96:3463–3470.

Mc Lean, J. E.; and B.E. Bledose (1992). Ground water Issue. EPA/540/S-92/018.

Mohapatra, M.; and Anands (2007). Studies on sorption of Cd (∏) Tata Chromite mine overburden, J. Hazard. Mater., 148: 553-559.

Pawluk, K.; J. Fronczyk K. and Garbulewski (2013). Removal of dissolved metals from road runoff using zeolite *PRBs.* Chemical Engineering Transaction. 32: 331-336.

Perez-caballero, R.; J. Gil.; C. Benitez; and J.L. Gonalez (2008). The effect of adding zeolite to soils in order to improve the N-K nutrition of Olive trees. Preliminary results. American Journal of Agricultural and Biological Sciences. 2 (1): 321-324.

Sears, G.W. (1956). Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with Sodium hydroxide. Journal Analytic Chemistry. 28(12):1981-1983.

Trgo, M.; and J. Peric (2003). Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solution. J. Colloid Interf. Sci., 260:166-175.

Ugrina, M.; N. Vukojevic; Medvidovic and I. Penava (2013). Influence of initial pH of solution on cadmium removal by natural and iron-modified zeolite. Proceedings of the 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites. 53-57.

Zeatoun, L.; S. Alkarami; and M. Darwish (2007). Adsorption of cadmium and zinc by zeolite tuffs. Conference Proceeding. 12-18.

Zhang, S.Q.; and W.G. Hou (2008). Adsorption behavior of pb (II) on montmorillonite. Coll. Surfaces A. Physiochem. Eng. Aspects. 320: 92-97.

Zhu, S.; H. Hou; and Y. Xue (2008). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite. Appl. Clays Sci., 40: 171-178.

Ability of Natural Zeolite Ore to Bind Cadmium from Aqueous Solutions

Batool Salameh*(1) and Leila Habib(1)

(1). Department of Soil and Water Sciences, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Latakia, Syria.
(*corresponding author: Eng: Batool Salameh. E-Mail: batoolzaka@gmail.com).

Received: 02/02/2018 Accepted: 19/06/2018

Abstract

The objective of this study was first characterization of natural zeolite ore by the use of X-Ray Diffraction (XRD), and to study the ability of natural zeolite ore to bind Cadmium from aqueous solutions. Adsorption factors such as zeolite particles size, initial Cd concentration, shaking time, solution:zeolite ratio and pH were studied. Adsorption isotherms constructed then by the use of batch adsorption experiments. Langmuir and Freundlich models were used to discuss adsorption data. XRD results showed that Analcime and Phillipsite are the main zeolitic minerals, and it contained non zeolitic minerals such as quartz, calcite and smectite minerals. Natural zeolite ore had high ability to remove cadmium from water solutions, and had 28 $mg.g^{-1}$ as maximum adsorption capacity. Adsorption increased with increasing initial cadmium concentration, shaking time and initial pH degree. The pH 4-6 showed best range for adsorption. Adsorption is not affected by zeolite particle size and solution:zeolite ratio. This study was conducted at Soil Chemistry Laboratory during 2016/2017 except XRD which was conducted at the Atomic Energy Commission of Syria.

Key word: Zeolite ore, X Ray Diffraction, Adsorption, Cadmium.