

مدلسازی جذب کادمیم و سرب توسط سپیولیت با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)

مرضیه پیری^۱ - ابراهیم سپهر^{۲*} - عباس صمدی^۳ - خلیل فرهادی^۴ - محمد علیزاده خالد آباد^۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۲۲

چکیده

فرآیند جذب و استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. در این تحقیق به منظور مدلسازی و بررسی اثر فاکتورهای pH، غلظت و قدرت یونی بر جذب فلزات سنگین سرب و کادمیم از محلول‌های آبی توسط رس سپیولیت، از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن استفاده شد. برای این منظور آزمایشات ناپیوسته جذب، با در نظر گرفتن دامنه‌های متفاوتی از این سه متغیر شامل pH (۳-۶)، قدرت یونی محلول ($0.01-0.06 \text{ mol L}^{-1}$) و غلظت فلز ($200-0 \text{ mg L}^{-1}$) اجرا گردیدند. نتایج نشان داد میزان جذب سرب و کادمیم با افزایش غلظت اولیه فلز و pH، افزایش و با افزایش قدرت یونی محلول کاهش یافت. آنالیز واریانس یک طرفه ($p < 0.0001$) نشان داد مدل درجه دو بهترین مدل برای تعیین برهمکنش متغیرهای مورد مطالعه می‌باشد، این مدل حاکی از آن است که غلظت موثرترین عامل در حذف کادمیم و سرب به وسیله سپیولیت است. با توجه به مقادیر ضریب تعیین ($R^2 = 0.99$) و R^2 متعادل شده است که غلظت می‌توان گفت مدل بدست آمده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد. شرایط بهینه برای جذب حداکثر سرب و کادمیم از محلول‌های آبی در $\text{pH} = 6$ ، غلظت فلز (200 mg L^{-1}) و قدرت یونی محلول (0.02 mol L^{-1}) است. مقادیر پیش‌بینی شده جذب برای شرایط بهینه ذکر شده برای جذب سرب و کادمیم نیز به ترتیب $44/4$ و $34/28 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ بدست آمد. بطور کلی می‌توان گفت سپیولیت می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و قابل دسترس برای جذب کادمیم و سرب از آب‌های آلوده استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب، سپیولیت، فلز سنگین، مدل باکس بنکن

مقدمه

عامل بسیاری از مرگ و میرهای انسانی نیز باشد (۵ و ۳). آسیب جدی ناشی از آن در انسان، بیماری به نام ایتایی-ایتایی (بیماری تغییر شکل دردناک اسکلتی) می‌باشد. کادمیم از طریق فرسایش خاک و سنگ بستر، رسوبات آلوده اتمسفری حاصل از فعالیت کارخانجات صنعتی، پساب مناطق آلوده و استفاده از لجن و کود در کشاورزی وارد زیست‌بوم آبی می‌شود. فلز سرب نیز منجر به اختلال یادگیری و رفتاری در کودکان، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه و قلب و اختلال در سیستم ایمنی می‌گردد (۲۶). بنابراین حذف یا کاهش کادمیم و سرب قبل از ورود به محیط زیست امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است.

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی بکار رفته است که از آن جمله می‌توان به ترسیب شیمیایی^۴، انعقاد و شناورسازی الکتریکی^۵، تعویض یون^۶ و اسمز معکوس^۷ و غیره اشاره نمود. در حال حاضر برخی از این روش‌ها به دلایل اقتصادی و فنی در داخل و خارج از کشور پذیرفته نیستند (۸). از بین تمام این روش‌ها

محدود بودن منابع آبی، کمبود بارندگی، خطر بحران کم آبی در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک سو و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های حاصل از پساب‌های صنعتی از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های زیست-محیطی را در جهت حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی ضروری می‌سازد (۷). یون‌های فلزاتی مثل سرب و کادمیم عمدتاً در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شوند و جزء عناصر حیاتی و مورد نیاز بدن انسان نبوده و از آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی به شمار می‌روند (۳۱). کادمیم یک فلز بسیار سمی است که اثرات اصلی سمیت آن بر روی ریه‌ها، کلیه‌ها، استخوان و نقض جنینی بوده و حتی می‌تواند

۱، ۲ و ۳ - به ترتیب دانش آموخته دکتری، دانشیار و استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

* - نویسنده مسئول: (Email: E.Sepehr@urmia.ac.ir)

۴ - استاد گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه

۵ - استاد، گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

DOI: 10.22067/jsw.v33i6.68143

4- Chemical precipitation

5- Electro-coagulation-flotation

6- Ion exchange

7- Reverse osmosis

جذب^۱، به ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، تأثیر زیاد و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (۳). در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از مواد معدنی به ویژه کانی‌های رسی به عنوان جاذب، برای حذف آلاینده‌ها به طور چشم‌گیری افزایش یافته است دلیل این امر خواص فیزیکی و شیمیایی خاص رس‌ها و همچنین فراوانی، سهولت و مقرون به صرفه بودن و سازگاری رس‌ها با محیط‌زیست می‌باشد. در واقع کانی‌های رسی با جذب بسیاری از آلاینده‌های آلی و معدنی و تبدیل آن‌ها به فرم‌های غیرسمی و یا با سمیت کمتر و کاهش تحرک آلاینده‌ها در جلوگیری از جذب آن‌ها توسط گیاه و در نتیجه عدم ورود آن‌ها به چرخه غذایی نقش مهمی ایفا می‌کند (۲۳). از جمله کانی‌های فراوان در خاک‌ها و رسوبات مناطق خشک و نیمه‌خشک دنیا می‌توان به سیپولیت و پالیگورسکیت اشاره نمود (۲۹).

سیپولیت یک کانی از گروه رس‌های سیلیکاتی است که معمولاً در خاک‌های خشک و نیمه‌خشک، به همراه کربنات‌ها یافت می‌شود (۱۵) اخیراً ذخایر قابل توجهی از آن در کشور شناسایی و گزارش شده است (۱۳). این رس‌ها به لحاظ ساختمان سوزنی شکل بوده و منافذ میکروسکوپی ریزی که به صورت موازی در طول فیبرها قرار گرفته اند، منجر به تشکیل یک جسم جامد متخلخل با سطوح خارجی زیاد می‌گردد. گسستگی و وارونگی صفحات سیلیکاتی در سیپولیت ساختاری تونلی و بلوکی را ایجاد می‌کند که آن را از سایر سیلیکات‌های تری اکتاهدرال ۲:۱ متمایز می‌کند. فرمول ساختمانی این کانی که از جمله کانی‌های سیلیکاتی تری اکتاهدرال و آبدار است به صورت $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ می‌باشد. هر واحد ساختمانی در این کانی از دو ورقه تتراهدرال در اطراف و یک ورقه اکتاهدرال غنی از منیزیم در مرکز تشکیل شده است. جایگزینی هم‌شکل سیلسیم در ورقه‌های چهاروجهی این کانی به وسیله یون‌های آلومینیم، با ایجاد بار منفی مکان‌های مناسبی را برای جذب کاتیون‌ها به وجود می‌آورد. همچنین به دلیل ناپوستگی صفحات سیلیکاتی بیرونی تعداد قابل توجهی از گروه‌های عاملی سیلانول (Si-OH) در سطح این کانی دیده می‌شود (۱۲). این ساختار خاص موجب نفوذ مواد آلی و معدنی به سطح کانی گردیده و سیپولیت را در زمره جاذب‌های مناسب قرار داده است (۱۸).

پژوهش‌های متعددی بر روی حذف فلزات سنگین توسط کانی سیپولیت با منشأهای مختلف در سراسر جهان انجام شده است. شیروانی و همکاران (۲۷) جذب و واجذب عنصر کادمیم را در محیط آبی توسط کانی‌های پالیگورسکیت، کلسیت و سیپولیت (هر سه با منشأ اسپانیایی) بررسی کردند. نتایج پژوهش ایشان نشان داد از بین این سه کانی، سیپولیت بیشترین مقدار جذب کادمیم را از محلول آبی دارد. لازرویس و همکاران (۱۸) نیز نشان دادند که سیپولیت طبیعی

صربستان از سیپولیت اسیدی برای حذف عناصر سرب، کادمیم و استرانسیم از پساب‌های آلوده مناسب‌تر است. کاکوبا (۱۷) از سیپولیت طبیعی ترکیه برای حذف کادمیم، کروم و منگنز از پساب‌های آلوده استفاده کرد نتایج این پژوهش نشان داد که کانی سیپولیت برای حذف این سه فلز سنگین از محلول‌های آبی مناسب است. اسی و همکاران (۲) نیز توانایی سیپولیت و فلدسپار را به عنوان اجزاء خاک در جذب فلز سنگین بررسی کردند. نتایج مطالعه ایشان نشان داد که قدرت جذب سیپولیت بسیار بیشتر از فلدسپار است؛ به گونه‌ای که میزان واجذب برای فلدسپار حدود ۹۶ درصد و برای سیپولیت حدود ۱۰ درصد بدست آمد. شریفی پور و همکاران (۲۵) نیز قابلیت جذب عنصر سرب توسط سیپولیت طبیعی ایران را بررسی نمودند، نتایج آن‌ها نشان داد با افزایش زمان، دما و pH محلول میزان جذب سرب توسط سیپولیت بیشتر می‌شود.

پژوهش بر روی ذخایر طبیعی ایرانی این کانی محدود بوده است. از آنجا که خواص این کانی با توجه به منشأ تغییر می‌کند، لازم است قابلیت کانی سیپولیت ایرانی در حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار بگیرد و این جاذب مؤثر، ارزان و در دسترس، جایگاه خود را در منابع کشور برای حذف فلزات سنگین پیدا نماید. میزان جذب فلزات سنگین علاوه بر نوع جاذب و نوع فلز، به فاکتورهای مختلفی از جمله غلظت، مقدار pH محلول، دما و قدرت یونی محلول وابسته است. بطوری‌که در سال‌های اخیر روش‌های آماری و ریاضی زیادی برای طراحی فاکتورهای مؤثر در فرایندهای شیمیایی بکار رفته است. روش سطح پاسخ^۲ (RSM) یکی از روش‌های آماری و ریاضی برای طراحی و بهینه‌سازی فرایندها است. این روش می‌تواند اثرات پارامترهای مستقل و اهمیت نسبی برهمکنش بین دو یا چند متغیر بر روی فرایند را نشان دهد. RSM تنها شرایط بهینه را مشخص نمی‌کند بلکه مدل رگرسیونی مناسب را نیز پیشنهاد می‌نماید. روش سطح پاسخ با استفاده از طرح‌های مختلف مانند طرح مرکب مرکزی^۳ و یا باکس بنکن^۴ انجام‌پذیر است (۳۴). هدف این مطالعه مدل‌سازی و بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل شامل pH، نوع فلز، غلظت و قدرت یونی بر جذب فلزات سنگین کادمیم و سرب به وسیله سیپولیت از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن می‌باشد.

مواد و روش‌ها

کانی سیپولیت مورد استفاده در این تحقیق از معدنی در پیرامون روستای الیاتو از توابع شهرستان فریمان تهیه شد. برخی خصوصیات سیپولیت از جمله ظرفیت تبادل کاتیونی به روش اشباع‌سازی با استات

2- Response Surface Modeling (RSM)
3- Central composite
4- Box-Behnken

1- Sorption

که در آن C_i غلظت اولیه فلز (mg L^{-1})، C_e غلظت تعادلی (mg L^{-1})، m جرم جاذب (g) و V حجم محلول (mL) می باشد. میزان جذب فلزات در نرم افزار اکسل محاسبه شد.

نتایج و بحث

مشخصات سپیولیت مورد استفاده

میزان CEC سپیولیت (cmol kg^{-1}) $10/98$ ، سطح ویژه این کانی ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) $169/20$ و میزان pH $7/82$ بدست آمد. نتایج تجزیه شیمیایی سپیولیت با استفاده از طیف نگار فلورسانس پرتو ایکس- (XRF) در جدول ۲ نشان داده شده است. میزان آلومینیم، سدیم، پتاسیم و تیتانیم در این کانی ناچیز است، مقادیر قابل توجهی سیلیسیم و منیزیم در این ذخایر دیده می شود. الگوی XRD جاذب در شکل ۱ آورده شده است، بخشی از کلسیم موجود به واسطه وجود کانی دولومیت به عنوان ناخالصی است، همچنین سپیولیت دارای کانی پالیگورسکیت و کوارتز نیز می باشد (شکل ۱). نسبت میزان منیزیم به کلسیم در این نمونه سپیولیت بسیار زیاد است و نشان می دهد که این ذخایر در محیط غنی از منیزیم و فقر کلسیم ایجاد شده اند. یالسنین و بوزایا (۳۲) نیز نشان دادند که برای تشکیل کانی سپیولیت نسبت به کانی پالیگورسکیت و اسمکتیت در منطقه حکیم خان کشور ترکیه به منیزیم بیشتری نسبت به کلسیم نیاز است. کانی سپیولیت به طور عمده در محیط های شور و pH قلیایی و فعالیت زیاد سیلیسیم ولی فعالیت بسیار کم آلومینیم تشکیل می شود (۲۹).

مدلسازی و آنالیز آماری با استفاده از روش RSM

پس از طراحی تعداد و مقادیر پارامترها توسط مدل باکس بنکن، نتایج حاصل از جذب کادمیم و سرب به وسیله سپیولیت بدست آمد (جدول ۳).

به منظور یافتن بهترین مدل، مدل درجه دو^۶ توسط نرم افزار برای توصیف فرایند جذب پیشنهاد شد (جدول ۴). مقدار F-value برابر ۱۸۶ و مقدار P-value کوچکتر از $0/001$ برای مدل نشان می دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه سازی فرایند جذب سرب و کادمیم از محلول های آبی توسط سپیولیت دارای اهمیت است. مدل ارائه شده برای سیستم شامل چهار ترم اثرات تک جزئی یا خطی (غلظت فلز، pH ، قدرت یونی محلول، نوع فلز سنگین)، شش ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و سه ترم مربوط به اثرات انحنای درجه دوم است. اما همه این پارامترها در مدل تأثیر معنی دار و مهم نداشته و با حذف برخی از این پارامترها مدل ساده تر می شود که مدل ساده شده در زیر نوشته شده است.

سدیم (۳۰). تجزیه عنصری به روش XRF، اجزای ترکیبی نمونه با روش پراش سنجی پرتو ایکس XRD^۲، pH در عصاره اشباع و مساحت سطح کانی به روش Sears (۱) تعیین گردید.

در این مطالعه برای تعیین تعداد آزمایش ها، مقدار پارامترها و در نهایت آنالیز داده های به دست آمده، از نرم افزار Design-Expert 7.0 استفاده گردید. تعداد آزمایشات مورد نیاز با استفاده از روش سطح پاسخ با بکارگیری مدل باکس بنکن از رابطه $N=2K(K-1)+C$ تعیین شد که N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیرها و C تعداد نقطه مرکزی می باشد. پارامترهای تأثیرگذار شامل pH در محدوده ۳ تا ۶، غلظت اولیه فلز در محدوده ۰ تا 200 mg L^{-1} و قدرت یونی $0/01$ تا $0/06$ مولار در سیستم ناپیوسته برای جذب دو فلز سنگین کادمیم و سرب از محلول های آبی با استفاده از سپیولیت مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱).

جدول ۱- پارامترهای مورد استفاده در طراحی به همراه مقادیر و محدوده در نظر گرفته شده

Table 1- Values and ranges of design parameters

متغیرهای مستقل Independent variable	سطح کد داده شده	
	-1	+1
غلظت اولیه (Concentration) (mg L^{-1})	A 0	200
اسیدیته (pH)	B 3	6
قدرت یونی (Ionic strength) (mol L^{-1})	C 0.01	0.06
فلز سنگین	D کادمیم (Cd)	سرب (Pb)

بعد از طراحی آزمایش، $0/1$ گرم از سپیولیت در داخل لوله های سانتریفوژ 50 mL لیتری ریخته و به هر یک از لوله ها 25 mL محلول فلزی (0 ، 100 و 200 mg L^{-1}) با شرایط آزمایش های طراحی شده در محلول زمینه نیترات سدیم^۳ ($0/01$ ، $0/03$ و $0/06 \text{ mol L}^{-1}$) ریخته و به مدت ۳ ساعت تکان داده شدند. زمان تعادل با انجام آزمایش های سنتیک^۴ تعیین شده بود. تنظیم pH (۳، $4/5$ و ۶) با استفاده از محلول های اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید یک نرمال انجام گردید. پس از اتمام زمان تماس، نمونه ها توسط دستگاه سانتریفوژ صاف و محلول رویی برای تعیین غلظت عناصر باقی مانده توسط دستگاه جذب اتمی (شیمادزو^۵) مدل AA ۶۳۰۰ آنالیز شد. میزان جذب (mg g^{-1}) (q_e) کادمیم و سرب توسط سپیولیت به وسیله رابطه (۱) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

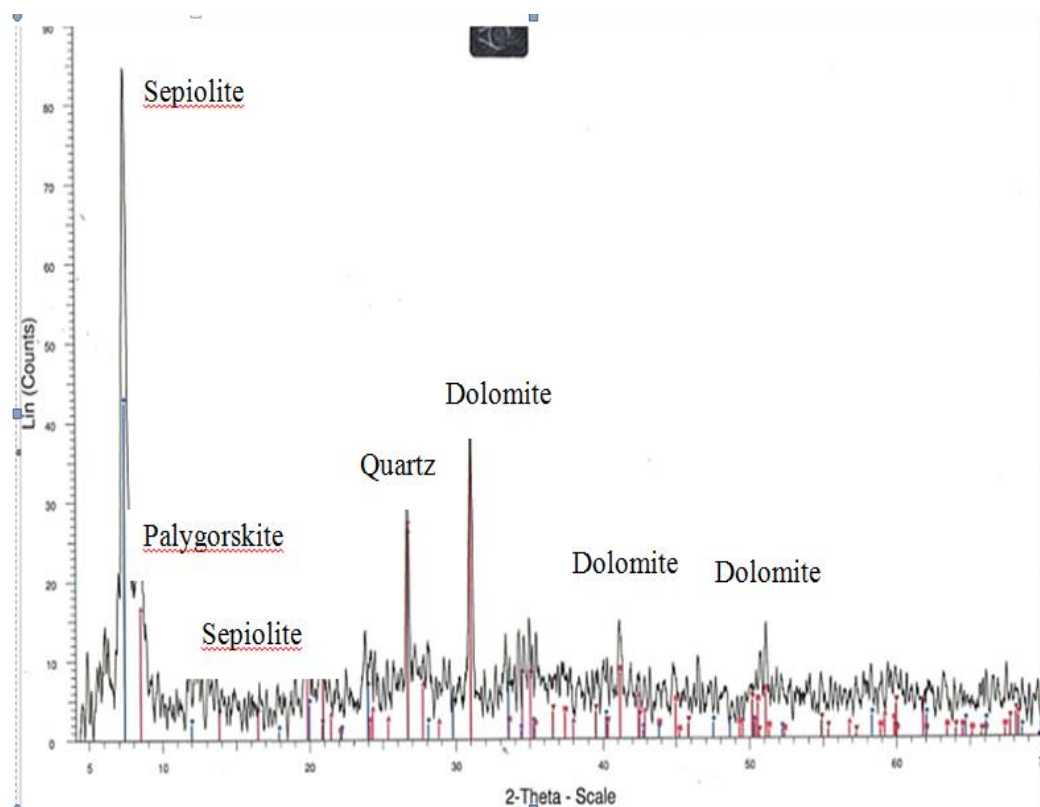
- 1- X-Ray Fluorescence
- 2- X-ray diffraction (XRD)
- 3- NaNO_3
- 4- Kinetics
- 5- Shimadzu

جدول ۲- ترکیب شیمیایی سپیولیت

Table 2- The chemical analysis of sepiolite

عناصر	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	TiO ₂	Ni	LOI*
(%)	52.99	0.16	0.81	0.09	26.7	0.09	0	0	0	0	0.11	1.3

LOI (Loss on Ignition) = کاهش وزن در اثر حرارت



شکل ۱- الگوی XRD سپیولیت مورد مطالعه

Figure 1- X-ray diffraction pattern of the studied sepiolite

$$1.13 * C + 2.29 * D + 0.93 * A * B - 0.76 * A * C + 3.40 * A * D - 3.55 * A^2 - 1.03 * C^2$$

Y پاسخ پیش‌بینی شده برای جذب سرب و کادمیم به وسیله سپیولیت، پارامترهای A, B, C, D به ترتیب غلظت، pH، قدرت یونی و نوع فلز می‌باشند.

نحوه اثر پارامترها در فرایند جذب کادمیم و سرب توسط سپیولیت

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارها با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش تهیه شدند. نمودار سه بعدی پاسخ سطحی مربوط به عملکرد دو متغیر در سطح مرکز از سایر متغیرها نشان می‌دهد. شکل ۲ نمودارهای مربوط جذب کادمیم و سرب به صورت تابعی از pH، غلظت اولیه فلزات سنگین و قدرت یونی را نشان می‌دهد. همان طوری که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، دو پارامتر pH و غلظت اولیه (con) فلز کادمیم و سرب به

مقدار ضریب تبیین $R^2 = 0.99$ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی است. از طرف دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده^۱ برابر ۰/۹۷ و مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده برابر با ۰/۹۸ است. همچنین پارامتر دقت مناسب^۲ نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است که در مورد این پارامتر برابر ۴۵ بوده که مقدار مطلوبی است. جدول ضرایب اثرگذاری فاکتورهای معنی‌دار مورد بررسی و نوع اثرگذاری بر روی پاسخ (جذب) در جدول ۵ قابل مشاهده است.

پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دو بر حسب ضرایب اثرگذاری پارامترها (جدول ۵) توسط نرم افزار ارائه شد که در رابطه (۲) نشان داده شده است:

$$Y(\text{Sorb}) = +22.19 + 18.13 * A + 0.80 * B - (2)$$

1- Predicted R-squared

2- Adequate Precision

به محل‌های اتصال افزایش یافته و تمامی محل‌های اتصال در مواجهه با برخورد یون‌ها قرار می‌گیرند و لذا میزان جذب افزایش می‌یابد. ولی با افزایش خیلی زیاد غلظت، سطح جذب سریع اشباع می‌شود و جذب یون‌های فلزی و درصد حذف کاهش می‌یابد. به عبارتی در غلظت‌های پایین، جایگاه‌های جذبی مؤثر بیشتری برای جذب کاتیون‌های فلزات سنگین در دسترس است، اما در غلظت‌های بالاتر تعداد کاتیون‌های فلزی در مقایسه جایگاه‌های جذبی بر روی جاذب به مراتب بیشتر است. بنابراین جذب کاتیون‌ها به غلظت اولیه وابسته است (۲۸ و ۲۱). پژوهشی توسط کاتسو و همکاران (۱۴) روی جذب فلزات سنگین مثل نیکل و روی انجام شد، نتایج آنها نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین ظرفیت جذب و راندمان حذف کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که توسط مالایرجان و همکاران (۲۰) در ارتباط با حذف فلزات سمی از فاضلاب صنایع توسط فن‌آوری کربن فعال زیستی انجام شد، نیز نتایج مشابهی حاصل گردید.

عنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تأثیر غلظت فلز نسبت به pH محلول بیشتر است و با تغییر غلظت فرایند جذب بیشتر دستخوش تغییرات قرار می‌گیرد و پارامتر pH تأثیرگذاری نسبی کمتری دارد.

شکل ۲- اثرات متقابل پارامترهای غلظت (con) و قدرت یونی (IS) در pH ثابت برابر ۴/۵ می‌باشد. تأثیر غلظت فلز نسبت به قدرت یونی محلول بیشتر است. اثرات متقابل pH و قدرت یونی (IS) در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۲-ج نشان داده شده است.

در میزان جذب هر دو فلز سنگین مورد مطالعه به وسیله سیپولیت، تأثیر غلظت بیشتر از دو پارامتر pH و قدرت یونی می‌باشد و همانگونه که در رابطه ۲ مشاهده می‌شود در شرایط درجه ۲ افزایش غلظت رابطه معکوس در میزان جذب دارد (جدول ۵). با افزایش غلظت تعداد یون‌های فلزی در محلول‌های آبی، رقابت برای دسترسی

جدول ۳- نتایج طراحی آزمایش‌های انجام شده مطابق روش باکس بنکن برای حذف کادمیم و سرب به وسیله سیپولیت

Table 3- Box-Behnken design results for sorption of Cd and Pb by sepiolite

شماره آزمایش Number of experiment	A غلظت Concentration (mg.L ⁻¹)	B اسیدیته pH	C قدرت یونی Ionic strength (mol.L ⁻¹)	D کادمیم سرب (Cd) (Pb)	Y ₁ جذب Sobtion (mg.g ⁻¹)
1	0	4.5	0.06	Pb	0
2	0	4.5	0.06	Cd	0
3	100	3	0.06	Cd	20.69
4	100	4.4	0.03	Pb	23.28
5	100	3	0.06	Pb	21.62
6	200	6	0.03	Pb	44.59
7	100	4.5	0.03	Pb	23.36
8	100	4.5	0.03	Cd	21.0
9	200	3	0.03	Cd	27.81
10	100	4.5	0.03	Cd	21.72
11	0	6	0.03	Pb	0
12	100	6	0.06	Cd	17.99
13	100	6	0.06	Pb	22.06
14	0	4.5	0.01	Cd	0
15	0	3	0.03	Cd	0
16	100	3	0.01	Pb	22.72
17	200	4.5	0.06	Pb	41.50
18	100	4.5	0.03	Pb	23.13
19	0	4.5	0.01	Pb	0
20	100	4.5	0.03	Pb	23.44
21	200	4.5	0.01	Pb	43.61
22	100	4.5	0.03	Cd	21.50
23	200	4.5	0.06	Cd	26.41
24	0	6	0.03	Cd	0
25	100	6	0.01	Cd	22.40
26	100	4.5	0.03	Pb	23.41
27	100	3	0.06	Cd	16.41
28	100	6	0.01	Pb	24.35
29	200	4.5	0.01	Cd	30.36
30	200	3	0.03	Pb	42.52
31	200	6	0.03	Cd	33.19
32	100	4.5	0.03	Cd	21.08
33	100	4.5	0.03	Cd	20.99
34	0	3	0.03	Pb	0

جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه ۲ برای جذب کادمیم و سرب به وسیله سپیولیت

Table 4- Results of analysis of variance for second order model of the Cd and Pb sorption by sepiolite

منبع Source	مجموع مربعات Sum of squares	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean square	آماره F F value	آماره P P value
مدل Model	5787.96	13	445.23	186.02	<0.0001
A:con غلظت	5256.78	1	5256.78	2196.32	<0.0001
B:pH اسیدیته	10.24	1	10.24	4.28	0.0518
C:IS قدرت یونی	20.55	1	20.55	8.59	0.0083
D:Element عناصر	179.07	1	179.07	74.82	<0.0001
AB	6.93	1	6.93	2.89	0.1044
AC	4.58	1	4.58	1.91	1817/0
AD	185.25	1	185.25	77.40	<0.0001
BC	0.22	1	0.22	0.091	0.7662
BD	1.29	1	1.29	0.54	0.4719
CD	3.19	1	3.19	1.33	0.2620
A2	105.54	1	105.54	44.10	<0.0001
B2	0.48	1	0.48	0.20	0.6587
C2	8.74	1	8.74	3.65	0.0704
Residual باقی مانده	47.87	20	2.39		
Lack of fit فقدان برازش	47.36	12	3.95	62.56	<0.0001
Pure Error خطای تصادفی	0.50	8	0.063		
Cor-total جمع کل	5835.83	33			

جدول ۵- نتایج ضرایب جذب کادمیم و سرب به وسیله سپیولیت

Table 5- Results of coefficient of the Cd and Pb sorption by sepiolite

فاکتور Factor	ضرایب برآورد شده Coefficient estimate	درجه آزادی (df)	خطا Error
Intercept عرض از مبدا	22.19	1	0.42
A:con غلظت	18.13	1	0.37
B:pH اسیدیته	0.80	1	0.37
C:IS قدرت یونی	-1.13	1	0.37
D:Element عناصر	2.29	1	0.25
AB	0.93	1	0.53
AC	-0.76	1	0.53
AD	3.40	1	0.37
A ²	-3.55	1	0.51
C ²	-1.03	1	0.51

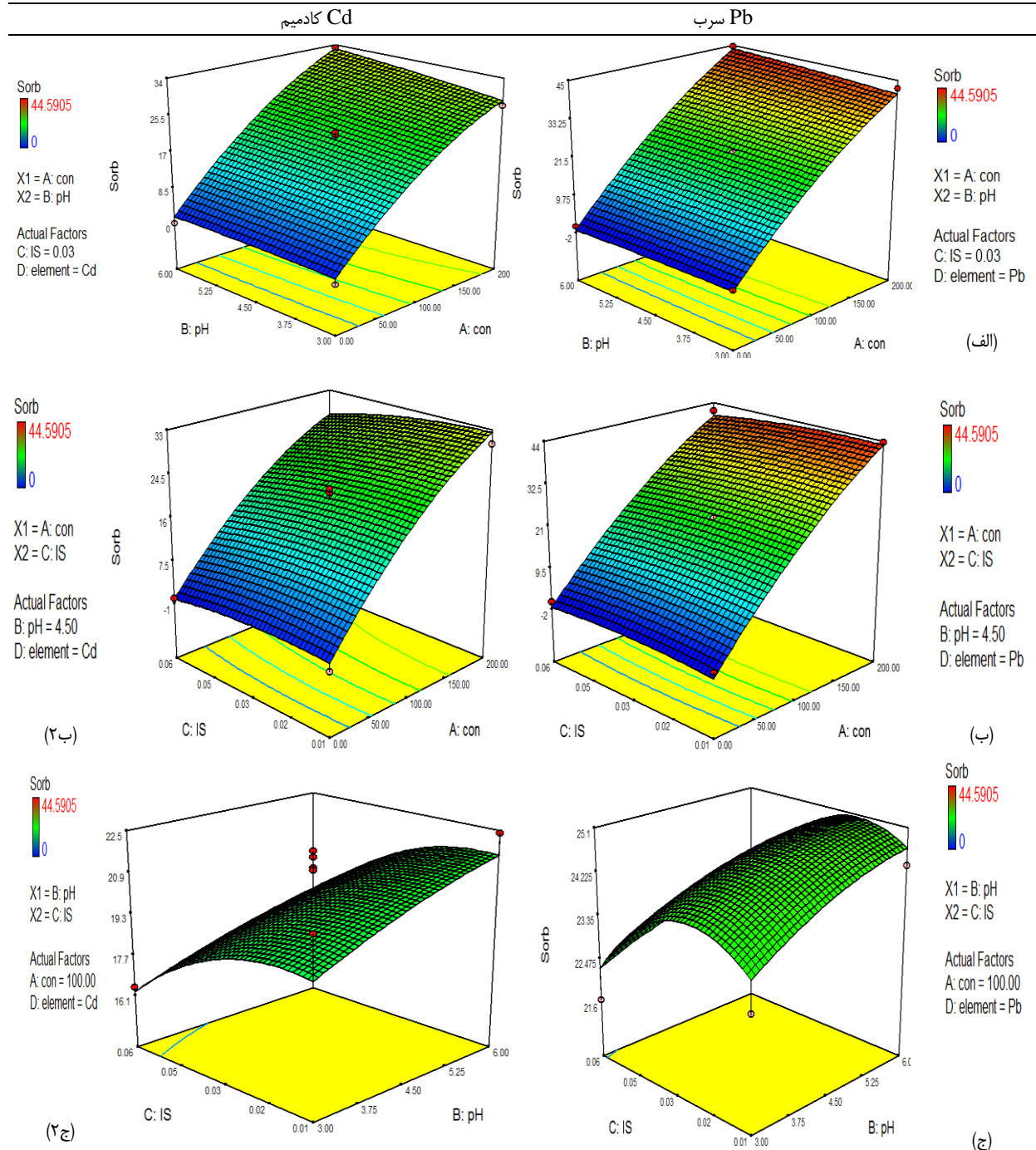
شوند. افزایش بیش تر pH سبب افزایش مقادیر OH⁻ محلول شده و موجب ایجاد پیوندهای M-OH (M: یک فلز) می شود که سبب کلاته شدن و ایجاد حالت پایدار در فلز مورد نظر موجود در محلول می گردد. این امر سبب کاهش احتمال انتقال و تماس فلز با جاذب و کاهش درصد حذف می شود (۴).

قدرت یونی نیز عاملی مهم و تأثیرگذار بر تعادل گونه های جذب شده و جاذب در فاز محلول است. به طور کلی با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب فلز کاهش پیدا می کند (۲۲). نتایج بررسی قدرت یونی در حذف کادمیم و سرب توسط سپیولیت در شکل ۱ نشان داده شده است، با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۱ به ۰/۰۶ (mol.L⁻¹) میزان حذف هر دو فلز از محلول آبی کاهش یافت. ایل-سید و همکاران

pH محلول نقش بسیار مهمی در جذب یون های فلزی ایفا می کند (۹)، در مطالعه حاضر نتایج حاصل از بررسی اثر pH نشان داد در pH های کمتر جذب یون های فلزی سرب و کادمیم بسیار پایین بود با افزایش pH از ۳ به ۶ میزان جذب هر دو فلز سنگین نیز افزایش پیدا کرد (شکل ۲). در pH های کم (شرایط اسیدیته محلول)، افزایش یون هیدروژن موجب رقابت بیشتر H⁺ با کاتیون های محلول شده و H⁺ به جای یون های فلزی جذب جاذب می شود (۶). در نتیجه جذب سرب و کادمیم در pH های اسیدی کاهش پیدا می کند در pH های بالاتر به علت کاهش H⁺ مقدار جذب یون های فلزی افزایش یافته و باعث افزایش درصد حذف فلز می شود (۳۳). کاتیون ها بسته به pH، به شکل های یون، کمپلکس های هیدروکسیدی و رسوب یافت می

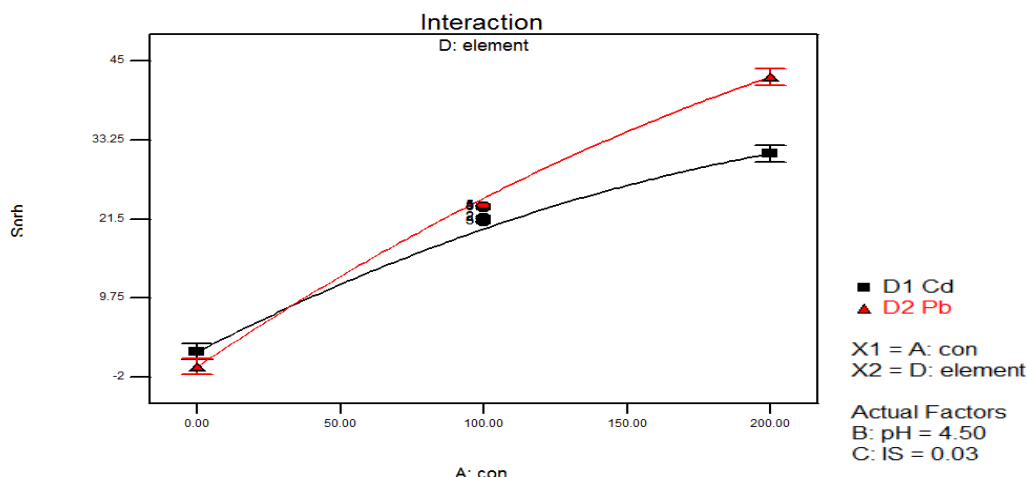
مس و سرب بر روی هومیک اسید مشاهده کردند که با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۲ به ۰/۸ (mol.L⁻¹) میزان جذب هر سه فلز کاهش پیدا می‌کند.

(۱۰) در بررسی جذب کادمیم و نیکل از محلول آبی مشاهده کردند که با افزایش ۱ تا ۱۰ گرم در لیتر NaCl جذب کادمیم و نیکل کاهش یافت. لوی و همکاران (۱۹) در بررسی جذب سه فلز کادمیم،



شکل ۲- نمودار سه بعدی جذب سرب و کادمیم بوسیله سیپولیت الف: اثرات متقابل اسیدیته (pH) و غلظت (Con) در قدرت یونی ثابت (IS) 0.03 mol.L⁻¹، ب: اثرات متقابل قدرت یونی (IS) و غلظت (Con) در pH برابر ۴/۵ ج: اثرات متقابل قدرت یونی (IS) در غلظت ثابت 100 mg.L⁻¹

Figure 2- Contour plots of Cd and Pb sorption by sepiolite, (a): the combined effect of pH and concentration at constant ionic strength 0.03 mol.L⁻¹, (b): the combined effect of ionic strength and concentration at constant pH: 4.5, (c): the combined effect of pH and ionic strength at constant concentration: 100 mg.L⁻¹



شکل ۳- جذب سرب و کادمیم از محلول آبی به وسیله سپیولیت در pH برابر ۴/۵ و قدرت یونی 0.03 mol.L^{-1}
 Figure 3- Cd and Pb sorption from aqueous solutions by sepiolite at pH: 4.5 and ionic strength: 0.03 mol.L^{-1}

به دلیل انجام مطالعه کلاسیک و عدم بهره‌گیری از مدل آماری یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرهای مورد بررسی است. از ویژگی‌های برتر استفاده از مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه آزمایشگاهی، کاهش هزینه‌های اقتصادی و زمانی، ارائه نمودن گراف‌های سه بعدی، یافتن شرایط بهینه توسط آنالیز واریانس و مدل‌سازی، اشاره نمود.

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج بدست آمده، مدل‌سازی جذب سرب و کادمیم با استفاده از سپیولیت به روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن، برای بررسی اثر پارامترهای pH، قدرت یونی و غلظت بر روی فرایند جذب با یک مدل درجه دو قابل توضیح است. با توجه به مقدار بالای R^2 (۰/۹۹) و R^2 متعادل شده (۰/۹۹) می‌توان گفت مدل بدست آمده برای تحلیل داده‌های جذب کامیم و سرب به وسیله سپیولیت مناسب می‌باشد. مدل رگرسیونی بدست آمده نشان داد به ترتیب غلظت، نوع فلز و pH به عنوان مؤثرترین پارامتر بر عملکرد پاسخ (جذب) می‌باشند و قدرت یونی اثر معکوس در جذب کادمیم و سرب توسط سپیولیت دارد. شرایط بهینه برای جذب حداکثر سرب و کادمیم به وسیله سپیولیت در pH برابر ۶، غلظت $200 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ و قدرت یونی $0.02 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ بدست آمد.

همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود ظرفیت جذب سپیولیت علاوه بر ویژگی‌های محلول از جمله غلظت، pH و قدرت یونی به نوع فلز نیز بستگی دارد و میزان جذب سرب در مقایسه با کادمیم به وسیله این جذب از محلول آبی بیشتر است.

ویژگی‌هایی از قبیل شعاع یونی فلز، وزن اتمی، الکترونگاتیوی، ثابت هیدرولیز و نرمی فلز، بر کارایی جذب موثر هستند (۲۴). جذب بالاتر فلز سرب می‌تواند به دلیل داشتن شعاع اتمی بزرگ‌تر و در نتیجه شعاع هیدراته کوچک و انرژی هیدراتاسیون کم، وزن اتمی و الکترونگاتیویته بیشتر در مقایسه با کادمیم باشد (۱۱). کریشه و همکاران (۱۶) در بررسی جذب کادمیم، مس و سرب از محلول‌های آبی به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت، میزان جذب فلزات افزایش می‌یابد و میزان جذب سرب بیشتر از کادمیم بدست آمد، این محققان جذب بیشتر سرب در مقایسه با کادمیم را به بیشتر بودن الکترونگاتیوی و شعاع اتمی سرب نسبت دادند.

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرایند جذب سرب و کادمیم توسط سپیولیت به وسیله نرم‌افزار انجام شد. به این منظور در نرم‌افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ تعیین شد و همه پارامترها در رنج مربوط به طراحی و میزان جذب در حداکثر مقدار تنظیم شد. در این شرایط غلظت برابر $200 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ ، pH برابر ۶ و قدرت یونی $0.02 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ برای فلز سرب و کادمیم پیش‌بینی شد، مقادیر پیش‌بینی شده جذب برای شرایط بهینه ذکر شده برای سرب و کادمیم به ترتیب $44/40$ و $34/28 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ شد. در بسیاری از مطالعات صورت گرفته با استفاده از فرایندهای مختلف

منابع

- 1- Al-Degs A., Kharasheh M.A.M., and Tutunji M.F. 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research* 35: 3724-3728.
- 2- Asci Y., Nurbas M., and Acikel Y.S. 2007. Sorption of Cd (II) onto kaolinite as a soil component and desorption of Cd (II) from kaolin using amnolipid bio surfactant. *Journal of Hazardous Materials* 139: 50-56.
- 3- Chiban M., Zerbet M., Carja G., and Sinan F. 2011. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A

- review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 4(5): 91-102.
- 4- Chowdhury S., and Saha P. 2010. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 164(1): 168-77.
 - 5- Davis T.A., Volesky B., and Vieira R.H.S.F. 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research* 34 (17): 4270-4278.
 - 6- Deng S.B., and Ting Y.P. 2005. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb(II) and Ni(II). *Water Research* 39: 2167-2177.
 - 7- Dermentzis K., Christoforidis A. and Valsamidou E. 2011. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *International Journal of Environmental Sciences* 1: 697-510.
 - 8- Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Fekri M., and Montiel A. 2008. The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for removal of toxic ions from aqueous solutions. *Fuel* 87: 2582-2589.
 - 9- El-Naas M.H, Abu Al-Rub F, Ashour A.Al., and Marzouqi M. 2007. Effect of competitive interference on the biosorption of lead(II) by *Chlorella vulgaris*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46(12): 1391-1399.
 - 10- El-Sayed G.O., Dessouki H.A., and Ibrahim S.S. 2010. Biosorption of Ni (II) And Cd (II) ions from aqueous solutions onto rice straw. *Journal Chemical Sciences* 9: 1-11.
 - 11- Franus M., and Bandura L. 2014. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Glauconite. *Fresenius Environmental Bulletin* 23 (3A): 825-839.
 - 12- Galan E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals* 31: 443-453.
 - 13- Hojati S., and Khademi H. 2012. Physicochemical and Mineralogical Characteristics of Sepiolite Deposits of Northeastern Iran. *Scientific Quarterly Journal* 23(90): 165-251.
 - 14- Katsou E., Malamis S., and Haralambous K.J. 2011. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. *Chemosphere* 82(4): 557-64.
 - 15- Khademi H., and Mermut A.R. 1998. Sub microscopy and stable isotope geochemistry of carbonates and associated palygorskite in selected Iranian Aridisols. *European Journal of Soil Science* 50: 207-216.
 - 16- Khraisheh M.A.M., Al-degs Y., and Meminn. 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering* 99: 177-184.
 - 17- Kocaoba S. 2009. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination*, 244: 24-30.
 - 18- Lazarević S., Janković-Častvan I., Jovanović D., Milonjić S., Janačković D., and Petrović R. 2007. Adsorption of Pb⁺², Cd⁺² and Sr⁺² ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science* 37: 47-57.
 - 19- Lui A., and Richard G. 1999. Modeling adsorption of copper, cadmium and lead on purified humic acid. *American Chemical Society* 16: 3902-3909.
 - 20- Malairajan S., and Peters E. 2013. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4: 629-1384.
 - 21- Marandi R., and Amir Afshar H. 1387. Biological uptake of Zn(II) and Pb(II) by non-living biomass *Phanerochaete chrysosporium*. *Environmental Science and Technology* 10 (4): 196-206.
 - 22- Sanchez A.G., Ayuso E.A., and De Blas O.J. 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals* 34: 469-477.
 - 23- Schulze D.G. 1989. An introduction to soil mineralogy. In: Dixon, J.B., and Weed ,S.B. (Eds.), *Minerals in soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison. pp. 1-34.
 - 24- Sengil I.A., and Özacar M. 2009. Competitive biosorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials* 166(2-3): 1488-1494.
 - 25- Sharifipour F., Hojati S., Landi A., and Faz Cano A. 2014. Removal of Lead from Aqueous Solutions Using Iranian Natural Sepiolite: Effects of Contact Time, Temperature, pH, Dose and Heat-Pretreatments. *Agricultural Journal* 38(1): 135-147.
 - 26- Shi W., Shao H., Li H., Shao M., and Du S. 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170: 1-6.
 - 27- Shirvani M., Kalbasi M., Shariatmadari H., Nourbakhsh F., and Najafi B. 2006. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere* 65: 2178-2184.
 - 28- Singanan M., and Peters E. 2013. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(4): 884-90.
 - 29- Singer A., Stahr K., and Zarei M. 1998. Characteristics and origin of sepiolite (Meerschaum) from Central Somalia. *Clay Minerals* 33: 349-362.
 - 30- Thomas G.W. 1982. Exchangeable cations. pp 159-164. In: Page, A. L. et al. (Eds). *Methods of Soil Analysis*, ASA, SSSA, Madison, WI.
 - 31- Yavuz O., Guzel R., Aydin F., Tegin I., and Ziyadanogullari R. 2007. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish Journal of Environ* 16(3): 467-471.
 - 32- Yalcin H., and Bozkaya O. 1995. Sepiolite-palygorskite from the Hekimhan region (Turkey). *Clays and Clay Minerals* 43: 705-717.

- 33- Zhou J.L., and Kiff R.J. 1991. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52: 317-330.
- 34- Zolgharnein J., Shahmoradi A., and Ghasemi J.B. 2013. Comparative study of Box-Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb(II) adsorption onto Robinia tree leaves. *Journal of Chemometrics* 27(1): 12-20.

Modeling Lead and Cadmium Sorption onto Sepiolite Using Response Surface Methodology

M. Piri¹- E. Sepehr^{2*}- A. Samadi³- Kh. Farhadi⁴- M. Alizadeh⁵

Received: 08-11-2017

Accepted: 13-11-2019

Introduction: Some of the heavy metals such as cadmium (Cd) and lead (Pb) are toxic and represent hazardous pollutants due to their persistence in the environment. These metals have adverse effects on human health, which include growth retardation, cancer, damage to the nervous and heart system. Heavy metals can cause malfunctioning of the cellular processes via the displacement of essential metals from their respective sites. Mainly heavy metals discharge into the environment from industrial and urban sewage. There are different methods to reduce water pollution and the removal of heavy metals from water that one of them is sorption by using organic and inorganic adsorbents such as sepiolite. The low cost of sepiolite along with the high specific surface area, chemical and mechanical stability, and layered structure have made these clay minerals as excellent adsorbent materials for the removal of heavy metals from wastewaters. This study aims to investigate the sorption of Cd and Pb by sepiolite as an inorganic adsorbent and optimize process variables (initial concentration, pH and ionic strength) using Response Surface Methodology (RSM) and Box-Behnken design (BBD).

Materials and Methods: Response Surface Methodology (RSM) is a statistical method that uses quantitative data from appropriate experiments to determine regression model equations and operating conditions. RSM is a collection of mathematical and statistical techniques for modeling and analysis of problems in which a response of interest is influenced by several variables. A standard RSM design called Box-Behnken Design (BBD) was applied in this work to study the variables for sorption of Cd and Pb by sepiolite from aqueous solution using a batch process. BBD for three variables (initial Cd and Pb concentrations, pH and ionic strength), each with two levels (the minimum and maximum), was used as an experimental design model. Sepiolite sample used in this study was taken from a mine in Fariman region, northeastern Iran. In the experimental design model, initial concentration (0-200 mg L⁻¹), pH (3-6) and ionic strength (0.01-0.06 mol L⁻¹) were taken as input variables. Design-Expert program was used for regression and graphical analysis of the data obtained. The optimum values of the selected variables were obtained by solving the regression equation and by analyzing the response surface contour plots. The variability independent variables were explained by the multiple coefficients of determination, R² and the model equation was used to predict the optimum value and subsequently to elucidate the interaction between the factors within the specified range.

Results: The results showed that the sorption of Cd and Pb intensified by increasing initial concentration and pH but ionic strength had an inverse effect. The sorption of Pb and Cd ions onto the sepiolite minerals were lowest at pH =3 and IS=0.06 but increased with an increase in pH and initial concentration of the solution. High value for R² (0.99) and adjusted R² (0.99) showed that the removal of Cd and Pb can be described by the response surface method. One-way ANOVA showed (p<0.0001) that the quadratic model is the best model for determining the interaction variables. According to optimization results, the sorption of Cd and Pb are maximized when pH: 6, concentration: 200 mg.L⁻¹ and ionic strength :0.02 mol.L⁻¹. The predicted adsorption at these settings for Pb and Cd are 44.4 and 34.28 mg.g⁻¹, respectively. It was found that the initial concentration is the most effective parameter in the sorption of Cd and Pb by sepiolite. Sepiolite adsorbed more lead ions than cadmium ions from aqueous solution.

Conclusion: Response surface methodology using BBD, proved a very effective and time-saving model for studying the influence of process parameters (pH, initial concentration and ionic strength) on response factor (sorb). This model significantly reduces the number of experiments and hence facilitating the optimum conditions. The experimental values and the predicted values are in perfect match with an R² value of 0.99. The

1, 2 and 3- Ph.D. Graduated, Associate Professor and Professor Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, respectively.

(*- Corresponding Author Email: E.Sepehr@Urmia.ac.ir)

4- Professor Department of Chemistry Science, Faculty of Chemistry, Urmia

5- Professor Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia

high correlation coefficient between the model and experimental data ($R^2=0.99$) showed that the model was able to predict the removal of Cd and Pb from aqueous solution by using sepiolite. The model revealed that concentration, metal type and pH were the most effective parameters on the response yield (adsorption by sepiolite), respectively. According to the results, sepiolite showed a greater efficiency for sorption of Cd and Pb from aqueous solution, also usage of sepiolite as an inorganic absorbent due to its low cost and abundance can be economically justified.

Keywords: Box-Behnken design (BBD), Heavy metals, Sepiolite, Water pollution