

مطالعات هم‌دما و ترمودینامیکی جذب سرب توسط هیدروژل آلژینات پایدار شده با رس سپیولیت

نسیم ذوق و مهران شیروانی^{*۱}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۱۳)

چکیده

پلیمر زیستی آلژینات به دلیل دارا بودن تمایل و ظرفیت زیاد برای جذب فلزات سنگین، ماده مناسبی برای حذف این فلزات از آب‌های آلوده به‌شمار می‌رود، اما ساختار فیزیکی ضعیف ژل تولید شده از آلژینات عامل محدود کننده استفاده عملی از این ترکیب است. در این مطالعه، از کانی رسی سپیولیت به‌عنوان استحکام دهنده ژل آلژینات استفاده و ترکیبات هیبرید حاصل از اختلاط نسبت‌های مختلف آلژینات: سپیولیت (۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸) تهیه شد. قابلیت جذب سرب در غلظت‌های متفاوت (۲۵ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در چهار دمای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس برای تعیین ثابت‌های هم‌دما و ترمودینامیکی جذب سرب به‌وسیله پلیمر آلژینات، رس سپیولیت و ترکیبات هیبریدی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ هم‌دماهای جذب سرب توسط جاذب‌های مورد مطالعه را به‌خوبی توصیف می‌کنند. بر اساس پیش‌بینی مدل لانگمویر، آلژینات بیشترین و سپیولیت کمترین ظرفیت جذب سرب را نشان دادند و جاذب‌های هیبرید از این نظر حد واسط بودند. با افزایش دما از ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد ظرفیت و قدرت جذب سرب توسط تمامی جاذب‌ها افزایش یافت. مقادیر منفی محاسبه شده برای تغییرات انرژی آزاد گیبس، برخورد به‌خودی بودن و مقادیر مثبت تغییرات انتالپی به ماهیت گرماگیر جذب سرب توسط جاذب‌های مذکور دلالت دارند. همچنین مقادیر مثبت تغییرات انتروپی جذب سرب نشانگر افزایش بی‌نظمی در نتیجه تغییرات ساختاری اجزای سیستم است. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت باوجود اینکه پایدارسازی آلژینات با سپیولیت موجب کاهش ظرفیت جذب سرب توسط این پلیمر زیستی می‌شود، هیبریدهای حاصل نیز ظرفیت قابل توجهی در حذف سرب از محلول‌های آبی دارند.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، آب آلوده، هم‌دما، اثر دما

۱. گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: shirvani@cc.iut.ac.ir

مقدمه

توسعه صنعتی و شهری موجب ورود آلاینده‌ها مانند فلزات سنگین به محیط زیست شده و اثرات منفی بسیاری بر سلامت انسان و سایر جانداران گذاشته است. استخراج معادن، فعالیت‌های صنعتی، دفع زباله و فاضلاب و استفاده از لجن فاضلاب و پساب‌ها در اراضی کشاورزی از جمله فعالیت‌هایی است که منجر به ورود و انباشته شدن فلزات سنگین در منابع آب می‌شود (۸ و ۹). تأثیر مستقیم تجمع فلزات سنگین در محیط زیست، تهدید اکولوژیکی گیاهان و سایر جانداران و در پی آن تهدید سلامت انسان از طریق ورود فلزات به زنجیره غذایی است (۸). به همین دلیل حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده از لحاظ جلوگیری از سمیت آنها برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان حائز اهمیت است. سرب یک از سمی‌ترین فلزات سنگین است که موجب اختلالاتی مانند کم‌خونی، افزایش فشار خون، آسیب به کلیه، سقط جنین و نارسایی نوزاد، صدمه به سیستم عصبی و مغز، ناباروری مردان، و کاهش قدرت یادگیری در کودکان می‌شود (۲۲).

روش‌هایی مانند اسمز معکوس، تبادل یونی، رسوب‌دهی شیمیایی، فیلتراسیون، الکترودیالیز و انعقاد الکترودی از جمله روش‌های حذف فلزات سنگین از آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش‌ها معمولاً دارای معایبی مانند هزینه‌های نگهداری و عملیاتی زیاد، تولید حجم زیاد لجن سمی، بازده نامناسب در غلظت‌های کم و نیاز به مواد شیمیایی هستند (۲۵). بنابراین، توسعه روش‌های مناسب و کم‌هزینه‌تر برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی ضروری است.

جذب زیستی (Biosorption) روشی کارآمد و کم‌هزینه برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده است. این پدیده شامل استفاده از زیست‌توده زنده یا غیرزنده و همچنین فراورده‌های سلولی در حذف فلزات از محلول‌های آبی است (۱۹). تاکنون از جاذب‌های زیستی مانند جلبک‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها و گیاهان و اجزای ساختاری دیواره سلولی آنها در حذف فلزات سنگین از آب‌ها استفاده شده است (۱، ۱۹، ۲۳).

از جمله ترکیبات زیستی مورد استفاده در جذب فلزات می‌توان به آلزینات اشاره کرد. این پلی‌ساکارید طبیعی از برخی جلبک‌های سبز، قرمز و به ویژه قهوه‌ای و باکتری‌های هتروتروف مانند سودوموناس‌ها و ازتوباکترها به دست می‌آید (۴ و ۲۰). آلزینات‌ها از واحدهای ساختمانی مانورونیک و گلوکرونیک اسید تشکیل شده‌اند که از راه پیوندهای گلیکوزیدی به یکدیگر متصل شده‌اند (۲۰). یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آلزینات که اهمیت این پلیمر را برای مصارف صنعتی و زیستی فزونی بخشیده، قابلیت ایجاد پیوند الکتروستاتیک میان گروه‌های عامل موجود در زنجیره‌های این پلیمر با یون‌های دو ظرفیتی مانند Ca^{2+} و تشکیل هیدروژل حاصل از این پیوندهاست. همین گروه‌های عامل متعدد و ساختار متخلخل به ژل آلزینات قابلیت منحصر به فردی برای جذب گزینشی یون‌های فلزی مانند Pb^{2+} می‌دهد (۱۴ و ۲۰).

آلزینات پس از تولید ژل فاقد استحکام فیزیکی بوده و در اثر فشار به سادگی متلاشی می‌شود، بنابراین این پلیمر آلی معمولاً با یک ترکیب پایدار کننده اصلاح می‌شود. در مطالعات جذب زیستی نیز معمولاً از جاذب‌های هیبرید آلزینات و مواد کانی و آلی استفاده شده است. برای نمونه، شاوکی (۲۶) با تهیه جاذب‌های هیبرید آلزینات و رس مونت موریلونایت، نشان داد با افزایش مقدار رس در ترکیب تا ۱۰ درصد، میزان جذب سرب توسط جامد هیبرید افزایش می‌یابد ولی با بیشتر شدن درصد رس در مخلوط، میزان جذب کاهش می‌یابد. همچنین در مطالعه‌ای دیگر پانندی و همکاران (۱۸) با محبوس کردن هومیک اسید در دانه‌های کلسیم آلزینات، میزان حذف مواد سمی از پساب‌ها را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که افزودن هومیک اسید به دانه‌های کلسیم آلزینات، موجب تسریع جذب این مواد از پساب می‌شود. در مطالعه‌ای دیگر، بی و همکاران (۳) جاذب‌های مغناطیسی با محبوس کردن نانوذرات مغناطیسی در دانه‌های آلزینات کلسیم تولید و نشان دادند این ترکیب کارایی زیادی برای جذب سرب دارد. آلزینات به دلیل داشتن گروه‌های عامل متعدد و ساختار

۹۸۰ گرم آب مقطر در حال تکان خوردن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اضافه و حجم نهایی محلول به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و این تکان دادن تا زمانی که سدیم آلژینات کاملاً حل شود، ادامه یافت. سپس محلول تهیه شده داخل بورت ریخته و به‌صورت قطره قطره، به آرامی و با سرعت تزریق ثابت (۲ mL/min) به محلول کلسیم کلرید پنج درصد افزوده شد (۷). با تماس هر قطره با محلول کلسیم کلرید، دانه‌های کلسیم آلژینات تشکیل شد.

آماده‌سازی دانه‌های هیبرید آلژینات: سپیولیت

در این مطالعه، ترکیبات هیبرید حاصل از اختلاط نسبت‌های مختلف آلژینات: سپیولیت با نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴، و ۱:۸ تهیه شد. بدین‌منظور، ابتدا مخلوط‌های ۲/۵ گرمی که در آن نسبت جرمی سدیم آلژینات: رس برابر با ۱:۲، ۱:۴، و ۱:۸ بود، تهیه شد. به‌عنوان مثال، برای تهیه مخلوط ۱:۴، ۱/۵ گرم رس و ۲ گرم سدیم آلژینات توزین و در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری به‌خوبی مخلوط شدند. سپس، مخلوط‌های تهیه شده با استفاده از بورت ۵۰ میلی‌لیتری با سرعت تزریق ثابت (۲ mL/min) در دمای محیط به یک بشر حاوی محلول کلرید کلسیم ۰/۵ مولار اضافه شد. به محض تماس مخلوط مورد نظر با یون‌های کلسیم دانه‌های آلژینات-رس تشکیل شد (۶ و ۷). دانه‌های جاذب پس از تشکیل و شستشو با آب مقطر، در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در محیطی بدون گرد و غبار خشک و درصد رطوبت وزنی آنها تعیین شد. این امر برای محاسبه مقدار جذب سرب بر اساس مقدار جرم خشک جاذب انجام شد.

هم‌دماهای جذب سرب

به‌منظور تعیین هم‌دماهای جذب سرب، ۱/۰ گرم از جاذب‌های مورد استفاده، در سه تکرار در ظروف پلی‌اتیلنی توزین و به هر یک ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار CaCl_2 ، حاوی غلظت‌های متفاوت سرب (هفت سطح در دامنه ۲۵ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) ساخته شده از نمک کلرید سرب افزوده شد. برای هر سطح سرب

متخلخل جاذب مناسبی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی است اما به‌دلیل عدم استحکام فیزیکی به‌سادگی متلاشی می‌شود. با اضافه کردن رس به ساختار آلژینات می‌توان استحکام آن را افزایش داد، به‌طوری‌که برای کاربرد در حذف فلزات از محلول‌های آبی مناسب‌تر باشد. با توجه به فراوانی رس سپیولیت در کشور و ظرفیت قابل توجه جذب فلزات سنگین توسط این رس، تولید جاذب‌های هیبرید آلژینات-سپیولیت می‌تواند با بهبود خصوصیات فیزیکی پلیمر آلژینات، جاذب‌های مطلوبی برای استفاده در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده معرفی می‌کند. سپیولیت یک کانی رسی رشته‌ای است که به‌دلیل داشتن ظرفیت زیاد برای جذب مواد آلی و غیرآلی کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی زیادی دارد. گزارش‌های متعددی در مورد ظرفیت قابل توجه سپیولیت در جذب سرب وجود دارد (۲، ۱۳ و ۲۷). با این وجود، مطالعات اندکی در مورد جاذب‌های هیبرید این رس با پلیمرهای آلی مانند آلژینات وجود دارد. بنابراین، هدف این پژوهش بررسی توانایی هیبریدهای سپیولیت-آلژینات در جذب سرب از محلول‌های آبی و تعیین پارامترهای تعادلی و ترمودینامیکی جذب سرب بود.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

در این تحقیق از سپیولیت یزد و سدیم آلژینات برای تهیه جاذب‌های هیبرید استفاده شد. در ابتدا نمونه رس مورد نظر آسیاب و از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده و سپس نمونه پودری با کلسیم اشباع شد. بدین‌منظور کانی‌ها با محلول ۰/۵ مولار CaCl_2 مخلوط و سپس با آب مقطر و اتانول تا جایی که محلول خروجی عاری از یون کلرید شود، تکان داده و شسته شد.

آماده‌سازی دانه‌های آلژینات

بدین‌منظور ۲۰ گرم از آلژینات سدیم به آرامی و به تدریج به

استاندارد (ΔS°) و تغییرات انتالپی استاندارد (ΔH°) ، به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب معادله خط $\ln K_d$ در برابر معکوس دمای مطلق $(1/T)$ بر اساس معادله (۵) به دست آمدند (۲۴):

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) نیز از معادله (۶) محاسبه شد (۲۴):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

در نهایت، تغییرات انتالپی استاندارد واکنش برای تعیین انرژی فعال سازی جذب (E_a) بر اساس معادله (۷) استفاده شد (۲۱):

$$E_a = \Delta H^\circ + RT \quad (7)$$

نتایج و بحث

جذب سرب به وسیله ژل آلژینات

مدل لانگمویر با موفقیت برای برازش داده‌های جذب سرب به وسیله آلژینات در دماهای 15°C ، 25°C ، 35°C و 45°C استفاده شد (جدول ۱). این مدل بیشترین تطابق را بر داده‌ها در دمای 15°C ($R^2=0/986$ ، $SEE=9/99$) نشان داد. مقایسه مقادیر q_{\max} مدل لانگمویر برای جذب سرب به وسیله آلژینات در دماهای مختلف نشانگر این است که حداکثر ظرفیت این ماده برای جذب سرب در دماهای بیشتر رخ می‌دهد، به طوری که مقدار شاخص q_{\max} از $482/7$ در دمای 15°C به $610/2$ mg/g در دمای 45°C رسید. همچنین، مقایسه مقادیر K_L برای جذب سرب به وسیله آلژینات در دماهای مختلف نشان می‌دهد که تمایل سرب نیز برای جذب شدن به وسیله آلژینات، در دماهای بالاتر بیشتر است، به طوری که این پارامتر با افزایش دما از 15 به 45 درجه سلسیوس، از $0/080$ به $0/129$ L/mg افزایش یافت. مقادیر بزرگ K_L نشان‌دهنده جذب قوی یون‌های فلزی با انرژی زیاد و برگشت‌پذیری کم است (۱۵).

مدل فروندلیچ نیز جذب سرب به وسیله آلژینات را به طور معنی‌داری توصیف کرد (جدول ۱). داده‌های جذب سرب در

به کار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور جاذب) نیز در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده و سپس بخش محلول آنها به وسیله سانتریفیوژ با سرعت دورانی 3000 rpm به مدت ۱۰ دقیقه از بخش جامد جدا شد. پس از انتقال محلول‌های تعادلی به ظروف 50 میلی‌لیتری، pH محلول‌ها اندازه‌گیری و در انتها غلظت تعادلی سرب در آنها به وسیله دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی Perkin-Elmer AAnalyst 2000 تعیین شد. برای مطالعه اثر دما بر ظرفیت جذب کانی‌ها، آزمایشات بالا در چهار دمای مختلف (15°C ، 25°C ، 35°C و 45°C) انجام شد. برای تنظیم دمای آزمایشات جذب، تعلیق نمونه‌ها در دستگاه شیکر انکوباتور (JTSL20) تکان داده شد.

مقدار سرب جذب شده از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی سرب در محلول باقیمانده محاسبه و به صورت تابعی از غلظت تعادلی ترسیم شد. سپس مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی و با کمک نرم‌افزار CurveExpert Ver. 1.3 بر هم‌دماهای جذب برازش داده شدند. معادله لانگمویر به صورت زیر است:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

که در آن C_e (mg/L) غلظت تعادلی سرب در محلول، q_e (mg/g) میزان سرب جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، q_{\max} (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب و K_L (L/mg) ثابت تمایل جذب هستند. معادله فروندلیچ نیز به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^N \quad (2)$$

در معادله فوق، K_F ($\text{mg}^{1-N} \text{L}^N \text{g}^{-1}$) شاخص ظرفیت جذب و N شاخص قدرت جذب و درجه ناهمگنی سطح جاذب است. مناسبیت مدل‌ها برای توصیف داده‌های جذب سرب از مقایسه ضرایب تبیین (R^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) بررسی شد. خطای استاندارد برآورد از رابطه (۳) محاسبه شد:

$$SEE = \left[\frac{\sum (q_i - q'_i)^2}{n-2} \right]^{1/2} \quad (3)$$

ضریب توزیع (K_d) سرب نیز با استفاده از معادله (۴) محاسبه و سپس پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات انتروپیی

جدول ۱. ثابت‌ها، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله آلزینات

مدل	دما ($^{\circ}\text{C}$)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	SEE (mg/g)
لانگمویر	۱۵	482.7 ± 17.66	0.080 ± 0.0011	۰/۹۹۵	۹/۹۹
	۲۵	523.6 ± 31.20	0.089 ± 0.0012	۰/۹۸۱	۹/۷۳
	۳۵	584.0 ± 21.52	0.100 ± 0.0020	۰/۹۹۶	۹/۲۷
	۴۵	610.2 ± 41.81	0.129 ± 0.0028	۰/۹۹۴	۱۲/۳۷
فروندلیچ	دما ($^{\circ}\text{C}$)	K_F ($\text{mg}^{1-N} \text{L}^N \text{g}^{-1}$)	N	R^2	SEE (mg/g)
فروندلیچ	۱۵	22.48 ± 3.347	0.374 ± 0.021	۰/۹۵۴	۱۹/۴۸
	۲۵	26.60 ± 3.520	0.307 ± 0.030	۰/۹۶۰	۲۱/۸۰
	۳۵	29.60 ± 4.002	0.256 ± 0.040	۰/۹۲۲	۲۳/۶۵
	۴۵	34.49 ± 4.030	0.260 ± 0.041	۰/۹۷۰	۲۴/۹۵

* تمامی مقادیر R^2 در سطح آماری ۰/۰۱ معنی‌دار هستند.

جذب ناشی از تفکیک تعدادی گروه‌های عامل سطح رس، تمایل بیشتر واکنش جذب سرب توسط گروه‌های عامل سطحی، آبگیری آسان‌تر یون‌های سرب و پخشیدگی سریع‌تر یون‌های سرب به خلل و فرج درونی کانی در نتیجه افزایش دما نسبت داد (۳۱).

مقایسه مقادیر K_L برای جذب سرب به‌وسیله سپیولیت در دماهای مختلف نیز نشان داد که تمایل سرب برای جذب شدن به‌وسیله این کانی، در دماهای بالاتر بیشتر است (جدول ۱). با افزایش دما از ۱۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، این پارامتر از ۰/۰۵ به ۰/۱۱۲ L/mg افزایش یافت که نشان‌دهنده تمایل بیشتر سرب به سپیولیت در دماهای بالاتر است. ممکن است سرب در دماهای کمتر روی مکان‌های با انرژی (تمایل) کم و در دماهای بیشتر بر روی مکان‌های با انرژی و تمایل زیادتر جذب شوند. کاکوبا و آکیوز (۱۲) نیز نشان دادند با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس ثابت تمایل جذب مدل لانگمویر (K_L) از ۰/۰۳۸ به ۰/۱۱۳ L/mg برای سپیولیت و از ۰/۰۲۳ به ۰/۰۴۸ L/mg برای سپیولیت پوشش داده شده با اکسید آهن افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه K_L در واقع ثابت تعادل واکنش جذب و ثابت پایداری کمپلکس فلز- سطح است مقادیر

دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۵ بهترین برازش را با این مدل نشان داد ($R^2=0.970$, $SEE=24.95$) با ثابت K_F با افزایش دما افزایش یافته که با روند q_{max} معادله لانگمویر همخوانی داشته و به افزایش ظرفیت جذب سرب با ازدیاد دما اشاره می‌کند. همچنین مقادیر ثابت N فروندلیچ از ۰/۳۷۴ در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۵ به ۰/۲۶۰ در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۵ کاهش یافت که نشان‌دهنده افزایش قدرت جذب سرب به‌وسیله آلزینات در دماهای بالاتر است، زیرا ثابت N کوچک‌تر نشانگر قدرت جذب زیادتر است (۳۰). این نتیجه با آنچه در مورد تغییرات K_L با دما مشاهده شده همخوانی داشته و حاکی از افزایش انرژی جذب سرب توسط آلزینات با افزایش دماست.

جذب سرب توسط سپیولیت

مدل لانگمویر در تمامی دماهای مورد مطالعه بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله کانی سپیولیت به‌خوبی منطبق بود (جدول ۲). این مدل در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۳۵ بیشترین تطابق را بر داده‌های جذب سرب نشان داد ($R^2=0.985$, $SEE=0.720$). با افزایش دما از ۱۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس حداکثر سرب جذب شده از ۴/۳۴ تا ۷/۱۰۲ mg/g افزایش یافت که می‌توان آن را به ایجاد مکان‌های

جدول ۲. ثابت‌ها، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله سپیولیت

مدل	دما ($^{\circ}\text{C}$)	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	SEE (mg/g)
لانگمویر	۱۵	$34/4 \pm 4/020$	$0/0050 \pm 0/0001$	۰/۹۷۴	۰/۱۹۳
	۲۵	$51/4 \pm 7/820$	$0/0057 \pm 0/0002$	۰/۹۶۴	۰/۵۶۰
	۳۵	$80/5 \pm 15/70$	$0/0110 \pm 0/0003$	۰/۹۸۵	۰/۷۲۰
	۴۵	$102/7 \pm 7/098$	$0/112 \pm 0/0001$	۰/۹۲۸	۰/۳۴۸
فروندلیچ	دما ($^{\circ}\text{C}$)	K_F ($\text{mg}^{1-N} \text{L}^N \text{g}^{-1}$)	N	R^2	SEE (mg/g)
فروندلیچ	۱۵	$0/905 \pm 0/205$	$0/563 \pm 0/032$	۰/۶۸۵	۰/۵۲۰
	۲۵	$1/383 \pm 0/539$	$0/539 \pm 0/066$	۰/۹۵۴	۲/۳۶۰
	۳۵	$1/816 \pm 0/305$	$0/508 \pm 0/025$	۰/۹۱۲	۵/۱۴۲
	۴۵	$2/116 \pm 0/487$	$0/487 \pm 0/038$	۰/۷۸۹	۱۱/۰۴۰

* تمامی مقادیر R^2 در سطح آماری ۰/۰۱ معنی دار هستند.

هر چهار دما توصیف کرد (جدول ۳). با افزایش درصد سپیولیت در جاذب‌های هیبریدی کاهش جذب سرب مشاهده شد که احتمالاً به علت مسدود شدن فیزیکی روزه‌های آلزینات و بلوکه شدن مکان‌های جذب آلزینات، توسط نانورشته‌های سپیولیت است. مقایسه مقادیر q_{\max} برای جذب سرب به‌وسیله این جاذب‌ها در دماهای مختلف نشان می‌دهد که حداکثر ظرفیت هر سه جاذب در دماهای بالاتر بیشتر است. برای مثال، مقدار q_{\max} برای سیستم با نسبت ۱:۲ از ۲۴۰/۶ در دمای ۱۵ درجه سلسیوس به ۳۲۹/۸ میلی‌گرم بر در دمای ۴۵ درجه سلسیوس رسید. این افزایش برای جاذب‌های با نسبت ۱:۴ و ۱:۸ به ترتیب از ۲۴۷/۳ به ۳۳۶/۳ و از ۳۲۶/۶ به ۳۸۸/۸ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد.

مدل فروندلیچ نیز جذب سرب به‌وسیله هر سه جاذب را به‌طور معنی‌داری توصیف کرد (جدول ۴)، به‌طوری‌که داده‌های جذب سرب به‌وسیله سیستم ۱:۲ در دمای ۱۵ درجه سلسیوس بهترین برازش را با این مدل نشان دادند ($R^2=0/925$ ، $SEE=0/820$). داده‌های جذب سرب در مورد جاذب‌های ۱:۴ و ۱:۸ بهترین برازش را به‌ترتیب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس ($SEE=2/91$ ، $R^2=0/913$) و ۴۵ درجه سلسیوس

بزرگ این پارامتر نشان می‌دهد که واکنش تمایل بیشتری به کامل شدن داشته و منجر به تشکیل کمپلکس‌های سطحی قوی‌تری می‌شود (۲۷ و ۲۸).

مدل فروندلیچ نیز جذب سرب به‌وسیله سپیولیت را به‌طور معنی‌داری توصیف کرد (جدول ۲). ثابت K_F فروندلیچ که معیاری از ظرفیت جذب است، برای جذب سرب به‌وسیله سپیولیت با افزایش دما از ۰/۹۰۵ به ۲/۱۱۶ افزایش یافت که با روند مشاهده شده در مورد q_{\max} مدل لانگمویر همخوانی دارد و به افزایش ظرفیت جذب با افزایش دما اشاره می‌کند. مقادیر ثابت N مدل فروندلیچ برای جذب سرب به‌وسیله سپیولیت بین ۰/۴۸۷ و ۰/۵۶۳ متغیر بود و با افزایش دما از ۱۵ به ۴۵ درجه سلسیوس مقدار آن کاهش یافت. مقادیر N کوچک‌تر از واحد، نشان دهنده جذب غیرخطی روی سطح سپیولیت بوده و کاهش این پارامتر با افزایش دما نشان‌دهنده بیشتر شدن قدرت جذب در دماهای بالاتر است (۳۰).

جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های هیبرید آلزینات-سپیولیت مدل لانگمویر به‌خوبی جذب سرب به‌وسیله هر سه نوع جاذب هیبرید آلزینات و سپیولیت با نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸ را در

جدول ۳. ثابت‌ها، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر

بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های هیبرید سیپولیت: آلزینات

مدل	جاذب	دما ($^{\circ}\text{C}$)	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	SEE (mg/g)
سیپولیت: آلزینات (۱:۲)		۱۵	240.6 ± 5.66	0.153 ± 0.039	۰/۹۹۸	۰/۳۵۹
		۲۵	268.5 ± 7.43	0.184 ± 0.022	۰/۹۹۱	۰/۱۰۸
		۳۵	316.9 ± 9.69	0.185 ± 0.024	۰/۹۸۵	۰/۱۴۰
		۴۵	329.8 ± 25.60	0.195 ± 0.064	۰/۹۵۱	۰/۷۵۳
سیپولیت: آلزینات (۱:۴)	لانگمویر	۱۵	247.3 ± 5.12	0.135 ± 0.011	۰/۹۹۴	۰/۷۰۱
		۲۵	271.9 ± 9.11	0.280 ± 0.013	۰/۹۵۳	۱/۰۹۳
		۳۵	283.9 ± 4.03	0.350 ± 0.024	۰/۹۷۳	۰/۹۱۶
		۴۵	336.3 ± 5.60	0.475 ± 0.122	۰/۹۹۸	۰/۶۱۲
سیپولیت: آلزینات (۱:۸)		۱۵	326.6 ± 5.83	0.142 ± 0.010	۰/۹۹۵	۰/۷۰۱
		۲۵	339.5 ± 8.930	0.303 ± 0.015	۰/۹۸۱	۱/۰۹۳
		۳۵	359.9 ± 10.63	0.378 ± 0.013	۰/۹۹۶	۰/۹۱۶
		۴۵	388.8 ± 36.68	0.230 ± 0.025	۰/۹۹۴	۰/۶۱۲

* تمامی مقادیر R^2 در سطح آماری ۰/۰۱ معنی‌دار هستند.

جدول ۴. ثابت‌ها، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) حاصل از برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های

جذب سرب به‌وسیله هیبرید سیپولیت - آلزینات با نسبت‌های مختلف

مدل	جاذب	دما ($^{\circ}\text{C}$)	K_F ($\text{mg}^{1-N} \text{L}^N \text{g}^{-1}$)	N	R^2	SEE (mg/g)
سیپولیت: آلزینات (۱:۲)		۱۵	9.20 ± 0.267	0.502 ± 0.040	۰/۹۲۵	۰/۸۲۰
		۲۵	11.62 ± 0.289	0.472 ± 0.037	۰/۶۴۵	۰/۵۲
		۳۵	13.24 ± 0.311	0.432 ± 0.036	۰/۷۸۰	۱/۹۶
		۴۵	14.65 ± 0.352	0.419 ± 0.028	۰/۹۱۰	۱/۸۶
سیپولیت: آلزینات (۱:۴)	فروندلیچ	۱۵	10.96 ± 2.860	0.467 ± 0.038	۰/۷۴۰	۲/۰۸
		۲۵	12.36 ± 3.151	0.426 ± 0.036	۰/۹۱۳	۲/۹۱
		۳۵	14.02 ± 3.422	0.417 ± 0.036	۰/۸۴۳	۳/۷۶
		۴۵	15.58 ± 3.824	0.409 ± 0.035	۰/۶۹۰	۵/۲۰
سیپولیت: آلزینات (۱:۸)		۱۵	11.09 ± 2.920	0.406 ± 0.037	۰/۷۷۰	۲/۶۴
		۲۵	12.40 ± 3.124	0.375 ± 0.035	۰/۸۴۵	۲/۷۲
		۳۵	13.68 ± 3.345	0.360 ± 0.033	۰/۹۲۵	۴/۴۳
		۴۵	14.80 ± 3.502	0.347 ± 0.030	۰/۹۵۵	۷/۷۲

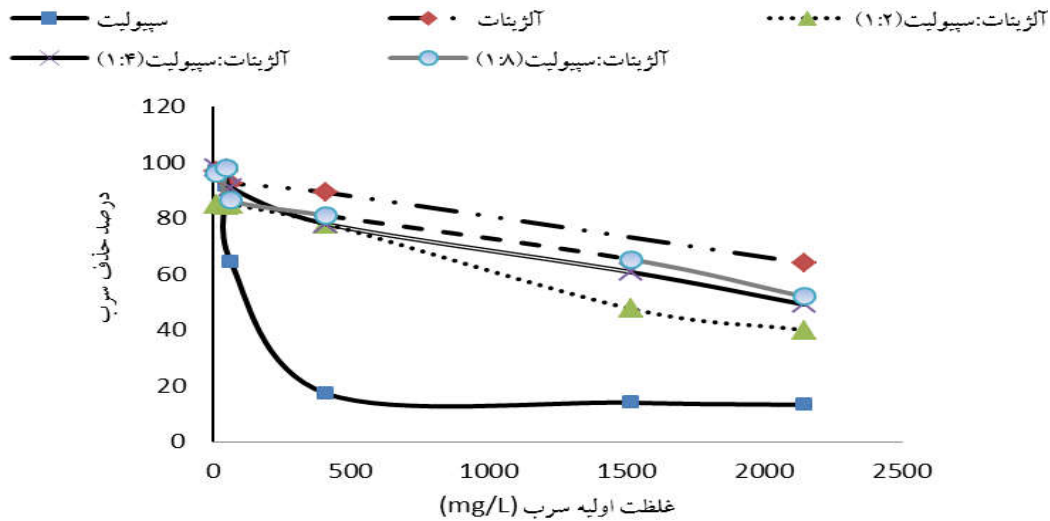
* تمامی مقادیر R^2 در سطح آماری ۰/۰۱ معنی‌دار هستند.

جذب سرب در دماهای بالاتر است (۳۰). ($R^2=0.955$, $SEE=7.72$) نشان دادند. ثابت K_F با افزایش دما

به‌وسیله هر سه جاذب هیبرید افزایش یافت که با روند q_{\max} معادله لانگمویر همخوانی دارد و بیانگر افزایش ظرفیت جذب سرب به‌وسیله این جاذب‌ها با افزایش دما است. همچنین مقادیر ثابت N فروندلیچ برای جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های هیبرید با ازدیاد دما کاهش نشان داد که بیانگر قدرت بیشتر

اثر غلظت اولیه بر درصد حذف سرب

در شکل ۱ درصد حذف سرب به‌وسیله پنج جاذب مورد آزمایش (سیپولیت، آلزینات و هیبریدهای ساخته شده با نسبت‌های آلزینات: رس ۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸) به‌عنوان تابعی از



شکل ۱. درصد حذف سرب از محلول‌ها توسط سپولیت، آلژینات و هیبریدهای سپولیت: آلژینات به‌عنوان تابعی از غلظت اولیه سرب

پارامترهای ترمودینامیکی جذب سرب

تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)

مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس برای جذب سرب توسط جاذب‌های مورد پژوهش در دماهای مختلف محاسبه و در جدول ۵ ارائه شده است. مقادیر منفی ΔG° نشانگر این است که جذب سرب به لحاظ ترمودینامیکی مطلوب (Favored) بوده و فرایندی خودبه‌خودی است. مقادیر ΔG° با افزایش دما منفی‌تر شده که بیانگر جذب کارآمدتر در دماهای بالاتر است. کاتیون‌ها در دماهای بالاتر با سهولت بیشتری حلال‌زدایی کرده و جذب مطلوب‌تری دارند (۲۹). همچنین با افزایش دما پخشیدگی یون‌های سرب از خلال لایه‌های آب و دسترسی آنها به مکان‌های جذب تسهیل می‌شود (۱۰). با افزایش دما از ۱۵ به ۴۵ درجه سلسیوس، مقادیر ΔG° برای جذب سرب به‌وسیله سپولیت از $-9/62$ تا $-12/22$ KJ/mol و برای آلژینات از $-13/14$ تا $-17/26$ KJ/mol کاهش یافت. همچنین مقادیر ΔG° با افزایش دما از ۱۵ به ۴۵ درجه سلسیوس برای جاذب‌های هیبرید آلژینات: سپولیت ۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸ به ترتیب از $-10/88$ تا $-14/38$ ، $-11/28$ تا $-15/70$ و از $-12/76$ تا $-16/58$ کیلوژول بر مول کاهش یافت. منفی‌تر بودن مقادیر ΔG° برای جذب سرب به‌وسیله آلژینات نسبت به سیستم‌های ۱:۲، ۱:۴

غلظت اولیه سرب نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه سرب درصد حذف این فلز به‌وسیله تمامی جاذب‌ها کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه کم، مکان‌های جذب قابل دسترس زیاد بوده و سرب به راحتی جذب می‌شود. به‌عبارت دیگر نسبت یون‌های سرب در محلول به مکان‌های جذب موجود در فاز جامد کم است و بنابراین جذب مستقل از غلظت اولیه است. اما در غلظت‌های اولیه زیاد، کل مکان‌های جذب به‌ویژه مکان‌های پر انرژی در دسترس محدود است که این امر منجر به کاهش درصد جذب سرب از محلول‌ها می‌شود. با افزایش غلظت سرب، رقابت برای مکان‌های جذب شدت می‌یابد و در نتیجه درصد جذب به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. (۵). برای مثال، میزان حذف سرب از محلول توسط کانی سپولیت در دمای 25°C از $96/8$ درصد در غلظت $18/6$ mg/L، به $13/23$ درصد در غلظت $2044/4$ mg/L رسید. همچنین در مورد آلژینات میزان درصد حذف سرب از 100 درصد در غلظت $18/6$ mg/L به $46/62$ درصد در غلظت $2044/38$ کاهش یافت. در مورد جاذب‌های هیبرید آلژینات و سپولیت در نسبت‌های ۱:۲، ۱:۴ و ۱:۸ نیز، بیشترین و کمترین درصد حذف سرب به ترتیب در غلظت‌های اولیه سرب $18/6$ و $2044/38$ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده شد.

جدول ۵. پارامترهای ترمودینامیکی جذب سرب توسط سپیولیت و هیبریدهای آلزینات-سپیولیت

E _a (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)	LnK _d	دما (°C)	جاذب
۴۸/۳۵			-۹/۶۲	۴/۰۲	۱۵	سپیولیت
۴۸/۴۴	۱۴۳/۷۸	۴۵/۹۶	-۱۰/۸۳	۴/۳۷	۲۵	
۴۸/۵۲			-۱۱/۱۹	۴/۶۵	۳۵	
۴۸/۶۰			-۱۲/۲۲	۵/۱۵۹	۴۵	
۴۶/۸۵				-۱۳/۱۴	۵/۴۹	۱۵
۴۶/۹۴	۱۵۰/۶۲	۴۴/۴۶	-۱۴/۲۲	۵/۷۴	۲۵	
۴۷/۲۰			-۱۵/۶۸	۶/۱۲	۳۵	
۴۷/۱۰			-۱۷/۲۶	۶/۵۳	۴۵	
۴۴/۳۳				-۱۰/۸۹	۴۸/۵۵	۱۵
۴۴/۴۲	۱۳۴/۶۲	۴۱/۹۴	-۱۴/۲۹	۴/۸۹	۲۵	
۴۴/۵۰			-۱۳/۶۰	۵/۳۱	۳۵	
۴۴/۵۸			-۱۴/۳۸	۵/۴۴	۴۵	
۵۲/۹۰				-۱۱/۲۸	۴/۷۱	۱۵
۵۲/۹۹	۱۶۵/۶۹	۵۰/۵۱	-۱۲/۶۶	۵/۱۱	۲۵	
۵۳/۰۷			-۱۴/۷۰	۵/۷۴	۳۵	
۵۳/۱۵			-۱۵/۷۰	۵/۹۴	۴۵	
۴۵/۹۳				-۱۲/۷۶	۵/۳۳	۱۵
۴۶/۲۰	۱۴۶/۵۴	۴۳/۵۴	-۱۳/۹۷	۵/۶۴	۲۵	
۴۶/۱۰			-۱۵/۷۵	۶/۱۵	۳۵	
۴۶/۱۸			-۱۶/۵۸	۶/۲۷	۴۵	

۱:۸ و سپیولیت نشانگر مطلوب‌تر بودن جذب سرب به‌وسیله آلزینات است (۳۱). بر این اساس فرایند جذب توسط آلزینات خودبه‌خودی‌تر بوده و در نتیجه تمایل سرب برای جذب سرب به‌وسیله آلزینات بیشتر از سپیولیت است.

تغییرات انتالپی (ΔH°)

تغییرات انتالپی جذب سرب به‌وسیله جاذب‌ها در جدول ۵ ارائه شده است. مقادیر مثبت ΔH° محاسبه شده برای جاذب‌ها حاکی از طبیعت گرماگیر فرایند جذب سرب است. مقدار ΔH° اطلاعاتی در مورد نوع جذب فیزیکی یا شیمیایی ارائه می‌دهد. مقدار تغییرات انتالپی برای جذب فیزیکی به‌طور معمول کمتر از

۴/۲KJ/mol و برای جذب شیمیایی بیشتر از ۲۱ KJ/mol است (۱۱). بنابراین به نظر می‌رسد که جذب یون‌های سرب به‌وسیله جاذب‌های مورد بررسی، فرایند شیمیایی بوده و تعامل قوی بین یون‌های سرب و گروه‌های عامل سطح جاذب‌ها وجود داشته است. قابل ذکر است اگر گرمای حاصل از جذب یون‌های سرب توسط سطح جامد از انرژی آب‌زدایی یون‌های سرب تجاوز نکند، برآیند انرژی کلی باعث ایجاد رفتار گرماگیر جذب خواهد شد (۱۰ و ۱۷). یکی از دلایل مثبت بودن ΔH° این است که یون‌های سرب قبل از جذب به‌وسیله جاذب‌ها باید بخشی از پوسته آبپوشی خود را از دست بدهند که این فرایند حلال‌زدایی به انرژی نیاز دارد و در دماهای بالاتر مطلوب‌تر است (۱۰).

تغییرات انتروپی (ΔS°)

شیمیایی بوده است.

نتیجه گیری

در این مطالعه جاذب‌های هیبرید آلزینات-سپیولیت در نسبت‌های مختلف تهیه و قابلیت آنها برای جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی در مقایسه با سپیولیت و آلزینات با تغییرات غلظت اولیه سرب و دما بررسی شد. با افزایش دما میزان ظرفیت جذب سرب به وسیله تمام جاذب‌های مورد مطالعه افزایش یافت که نشان‌دهنده طبیعت گرماگیر فرایند جذب سرب است. قدرت و تمایل جذب سرب توسط جاذب‌ها نیز با ازدیاد دما افزایش یافت. مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) نشان می‌دهد که جذب سرب به وسیله تمام جاذب‌ها مطلوب بوده و از طریق فرایند خودبه‌خودی کنترل می‌شود. مقادیر ΔG° با افزایش دما منفی‌تر شده که نشانگر کارآمدتر بودن جذب سرب در دماهای بالاتر است. مقادیر منفی‌تر ΔG° برای جذب سرب به وسیله آلزینات نسبت به جاذب‌های هیبرید آلزینات-رس و رس‌ها نشان می‌دهد که جذب سرب به وسیله آلزینات مطلوب‌تر است. مقادیر مثبت تغییرات آنتالپی (ΔH°) برای جذب سرب به وسیله آلزینات، سپیولیت، ژئولیت و هیبریدهای آلزینات-رس نشان‌دهنده طبیعت گرماگیر فرایند جذب سرب به وسیله این جاذب‌ها است. همچنین مقادیر بزرگ ΔH° نشانگر شیمیایی بودن فرایند جذب سرب به وسیله این جاذب‌ها است. مقادیر مثبت تغییرات انتروپی (ΔS°) نشان می‌دهد که این فرایند مطلوب بوده، همراه با افزایش بی‌نظمی است. مقادیر بزرگ‌تر ΔS° برای آلزینات نشان دهنده تشکیل پیوندهای قوی بین سرب و آلزینات است. مقادیر مثبت انرژی فعال‌سازی به ماهیت گرماگیر فرایند جذب سرب به وسیله این جاذب‌ها اشاره دارد و مقادیر بزرگ آن نشان می‌دهد که جذب سرب از طریق تشکیل پیوندهای شیمیایی صورت می‌گیرد. در تمامی دماها سپیولیت کمترین و آلزینات بیشترین مقدار جذب سرب را دارا هستند.

در جدول ۵ تغییرات انتروپی جذب سرب به وسیله جاذب‌های مورد مطالعه ارائه شده است. مقادیر مثبت ΔS° برای همه جاذب‌ها حاکی از افزایش بی‌نظمی در سیستم‌ها است. از دست دادن آب از کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند سرب باعث افزایش بی‌نظمی و مثبت شدن مقادیر ΔS° می‌شود که نشان‌دهنده هیدراته بودن کمتر یون‌های سرب در فضاهای درونی جاذب‌ها نسبت به محلول آبی است. یون‌های فلزی قبل از ورود به داخل حفرات کوچک باید بخش بزرگی از آب هیدراته خود را از دست بدهند که این فرایند موجب افزایش درجه بی‌نظمی سیستم می‌شود (1°). تغییرات مقدار ΔS° برای جاذب‌های مورد مطالعه روند مشخصی را دنبال نکرد، با این وجود، فرایند جذب سرب به وسیله آلزینات مقدار ΔS° بزرگ‌تری نسبت به فرایند متناظر توسط رس سپیولیت و سیستم‌های هیبرید ۱:۲، و ۱:۸ نشان داد که می‌تواند به دلیل کنوردیناسیون قوی‌تر بین سرب با آلزینات نسبت به سپیولیت باشد (۳۲). مقدار ΔS° برای آلزینات و سپیولیت به ترتیب $150/6$ و $143/8$ ژول بر مول بر کلین محاسبه شد.

انرژی فعال‌سازی (E_a)

مقادیر انرژی فعال‌سازی (E_a) برای جذب سرب به وسیله جاذب‌های مورد بررسی در دماهای مختلف محاسبه و در جدول ۵ ارائه شده است. مقادیر E_a محاسبه شده برای هر پنج جاذب مورد بررسی، مثبت بود که به ماهیت گرماگیر فرایند جذب سرب اشاره دارد. مقدار انرژی فعال‌سازی اطلاعاتی راجع به فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب ارائه می‌کند. فرایندهای جذب فیزیکی به آسانی برگشت‌پذیر بوده و به انرژی فعال‌سازی بین ۵ تا ۴۰ کیلوژول بر مول نیاز دارد، درحالی‌که جذب شیمیایی، اختصاصی است و شامل نیروهای قوی‌تری بوده و به انرژی فعال‌سازی بین ۴۰ تا ۸۰۰ کیلوژول بر مول نیاز دارد (۱۶). بر این اساس با توجه به مقادیر E_a ، می‌توان نتیجه گرفت که جذب سرب به وسیله جاذب‌های مورد مطالعه از نوع

منابع مورد استفاده

۱. قربانی س، ف. تابنده، ب. یخچالی، و م. ر. مهرنیا. ۱۳۸۹. فلزات سنگین: اثرات زیست‌محیطی و روش‌های زیستی حذف آنها. نشریه مهندسی شیمی ایران ۹(۵۰): ۱۱۱-۱۰۰.
۲. هاشمیان قهفرخی، ص.، ا. لندی، ح. خادمی و س. حجتی. ۱۳۹۳. حذف سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از کانی‌های سپیولیت و زئولیت طبیعی ایران. فصلنامه محیط‌شناسی، ۶۹: ۱۹۸-۱۸۹.
3. Bee, A., D. Talbot, S. Abramson and V. dupuis. 2011. Magnetic alginate beads for pb(II) ions removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 362: 486-492.
4. Carlson, D. M. and L. W. Matthews. 1966. Polyuronic acids Produced by *Pseudomonas aeruginosa*. *Biochemistry* 5: 2817-2822.
5. Chantawong, V., N. Harvey and V. N. Bashkin. 2003. Comparison of heavy metal adsorptions by Thai Kaolin and ball clay. *Water, Air, and Soil Pollution* 148: 111-135.
6. Choi, J. W., K. S. Yang, D. J. Kim and C. E. Lee. 2009. Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. *Current Applied Physics* 9(3): 694-697.
7. Ely, A., M. Baudu, J. P. Basly and M. O. S. A. O. Kankou. 2009. Copper and nitrophenol pollutants removal by Namontmorillonite/alginate microcapsules. *Journal of Hazardous Materials* 171(1): 405-409.
8. Förstner, U. and G. T. Wittmann. 2012. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Science and Business Media. USA.
9. Hammer, M. J. and P. A. Chadik. 2009. Water Supply and Pollution Control. Pearson Prentice Hall, New Jersey.
10. Ji, Z. G. 2007. Hydrodynamics and Water Quality: Modeling Rivers, Lakes and Estuaries, John Wiley & Sons. United States.
11. Khormaei, M., B. Nasernejad, M. Edrisi and T. Eslamzadeh. 2007. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *Journal of Hazardous Materials* 149(2): 269-274.
12. Kocaoba, S. and T. Akyuz. 2005. Effects of conditioning of sepiolite prior to cobalt and nickel removal. *Desalination* 181: 313-318.
13. Lazarevic, S., I. Jankovic-Castvan, D. Jovanovic, S. Milonjic, D. Janackovic and R. Petrovic. 2007. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science* 37: 47-57.
14. Lezeharia, M., J. P. Baslya, M. Baudua and O. Bourasb. 2010. Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A* 366: 88-94.
15. Li, L., Z. Wang, P. Ma, H. Bai, W. Dong and M. Chen. 2015. Preparation of polyvinyl alcohol/chitosan hydrogel compounded with graphene oxide to enhance the adsorption properties for Cu (II) in aqueous solution. *Journal of Polymer Research* 22(8): 1-10.
16. Nollet, H., M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren and W. Verstraete. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere* 53(6): 655-665.
17. Ozdes, D., A. Gundogdu, B. Kemer, C. Duran, H. B. Senturk and M. Soylak. 2009. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials* 166: 1480-1487.
18. Pandey, A. K., S. D Pandey and V. Misra, 2002. Removal of toxic metals from leachates from hazardous solid wastes and reduction of toxicity to microtox by the use of calcium alginate beads containing humic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 52: 92-96.
19. Park, D., Y. S. Yun and J. M. Park. 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15(1): 86-102.
20. Pawar, S. N. and K. J. Edgar. 2012. Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials* 33(11): 3279-3305.
21. Rashad, M., M. S. Mohy Eldin and M. Abd El Latif. 2005. Thermodynamic approach for copper and cadmium specific and non-specific adsorption on calcareous soil-biopolymer composite. *Alexandria Engineering Journal* 44: 469-476.
22. Reilly, C. 2008. Metal Contamination of Food: Its Significance for Food Quality and Human Health. John Wiley and Sons. United States.
23. Romera, E., F. Gonzalez, A. Ballester, M. L. Blazquez and J. A. Munoz. 2006. Biosorption with algae: a statistical review. *Critical Reviews in Biotechnology* 26(4): 223-235.
24. Sert, Ş., C. Kütahyalı, S. Inan, Z. Talip, B. Çetinkaya and M. Eral. 2008. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. *Hydrometallurgy* 90(1):13-18.

25. Sharma, R., S. Dwivedi, K. Hristovski and Y. Wu. 2013. Green materials for sustainable remediation of metals in water. PP. 11-29. In: A. Mishra and J. H. Clark. (Eds.), Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment (No. 23), Royal Society of Chemistry, New York.
26. Shawky, H. A. 2010. Improvement of Water quality using alginate/montmorillonite composite beads. *Journal of Applied Polymer Science* 119: 23711-2378.
27. Shirvani, M., H. Shariatmadari, M. Kalbasi, F. Nourbakhsh and B. Najafi. 2006. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere* 65: 2178-2184.
28. Sparks, D. L. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego, California.
29. Tan, X., J. Hu, G. Montavon and X. Wang. 2011. Sorption speciation of nickel (II) onto Ca-montmorillonite: batch, EXAFS techniques and modeling. *Dalton Transactions* 40(41): 10953-10960.
30. US Environmental Protection Agency. 2009. Drinking Water Treatability Database, GAC Isotherm. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
31. Yang, S., D. Zhao, H. Zhang, S. Lu, L. Chen and X. Yu. 2010. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb (II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials* 183(1): 632-640.
32. Zhao, G., H. Zhang, Q. Fan, X. Ren, J. Li, Y. Chen and X. Wang. 2010. Sorption of copper (II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites. *Journal of Hazardous Materials* 173(1): 661-668.

Isothermal and thermodynamic Studies of Lead Sorption on Alginate Hydrogel Strengthened by Sepiolite Clay

N. Zough and M. Shirvani^{1*}

(Received: October 10-2015 ; Accepted: May 3-2017)

Abstract

Alginate biopolymer, due to possessing a high capacity and affinity for heavy metals, is a suitable material for the removal of metals from polluted waters; however, the weak structural consistency of alginate hydrogels limits the practical application of this natural polymer in water purification practices. In this study, sepiolite clay mineral was used as a solidifier of alginate hydrogel to produce hybrid materials with different clay:alginate ratios (1:2, 1:4 and 1:8). Subsequently, the sorption of Pb by the prepared hybrid materials was studied in different Pb concentrations (25 to 2000 mg/L) and temperatures (15, 25, 35 and 45 °C). The results showed that the Langmuir and Freundlich equations could significantly describe Pb sorption data on the sorbents. Based on the Langmuir model estimation, alginate showed and sepiolite showed the highest and lowest capacities for Pb sorption, respectively; also, the hybrids were intermediates in this respect. The capacity and affinity of all sorbents were enhanced with increasing the temperature from 15 to 45 °C. Standard enthalpy changes (ΔH°) were found to be positive, confirming that the process of Pb sorption on the sorbents was endothermic. Positive values were also obtained for the standard entropy changes (ΔS°), suggesting increased randomness at the solid-solution interface during the sorption of Pb ions on the sorbents. The values of the standard free energy change (ΔG°) were negative for all different temperatures, thereby indicating that sorption on the sorbents was spontaneous and favorable. Overall, it could be concluded that modification of alginate with sepiolite might cause the decreased sorption capacity of alginate; however, the hybrid materials are good candidates for the Pb removal from aqueous solutions because of their high sorption capacities.

Keywords: Heavy metals, Polluted water, Isotherm, Temperature effect

1. Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

*: Corresponding Author, Email: shirvani@cc.iut.ac.ir