

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی ترمودینامیک جذب کادمیم از محلول‌های آبی به وسیله سپیولیت

مرضیه پیری^{۱*}، ابراهیم سپهر^۲، عباس صمدی^۳، خلیل فرهادی^۴، محمد علیزاده خالد آباد^۵^۱دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۲دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۳استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه^۴استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه^۵استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

چکیده

در این مطالعه جذب یون‌های فلزی کادمیم در غلظت‌های (۰ تا 200 mg L^{-1}) در محلول زمینه $0.3/0$ مولار نیترات سدیم به وسیله سپیولیت به عنوان جاذب از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته (Bach) بررسی شد. مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ برای برازش داده‌های جذب در دماهای (۲۸۳، ۲۹۳، ۳۰۳ و ۳۱۳ درجه کلون) بکاربرده شدند. نتایج نشان داد با افزایش دما جذب کادمیم به وسیله سپیولیت کاهش می‌یابد. مدل‌های لانگمویر و دوینین-رادوشکوویچ برازش بهتری با داده‌های جذب کادمیم به وسیله سپیولیت دارند. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) نشان داد که فرایند جذب کادمیم بوسیله سپیولیت در محدوده دمایی ۲۸۳ تا ۳۱۳ درجه کلون خودبخودی و گرمازا است. با استفاده از انرژی جذب مدل دوینین-رادوشکوویچ (E)، جذب کادمیم به وسیله سپیولیت احتمالاً از مکانیسم فیزیکی کنترل می‌شود ($E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$). بنابراین، سپیولیت می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و ارزان قیمت برای جذب کادمیم از منابع آب آلوده استفاده شود.

کلمات کلیدی: کادمیم، سپیولیت، ترمودینامیک، جذب

مقدمه

کادمیم از جمله آلاینده‌هایی است که سمیت آن به دلیل جذب کمتر و تحرک بیشتر در مقایسه با سایر فلزات سنگین، چشمگیر است. از مهمترین پیامدهای آن می‌توان به دردهای طاقت فرسا در استخوان‌ها، تخریب کلیه‌ها، آسیب‌های کبدی و افزایش فشارخون اشاره نمود (Manahan, 2003). سازمان بهداشت جهانی^۱ (2008) بیشینه غلظت کادمیم در آب‌های آشامیدنی را $0.03/0$ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (World Health Organization, 2008).

به دلیل پیامدهای منفی فلزات سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر زودن آن‌ها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. روش‌های گوناگون برای زودن فلزات سنگین از پساب‌ها وجود دارد که شامل رسوب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، اسمز معکوس، بی-تحرک کردن فلزات، فیلتر غشایی، روش‌های الکتروشیمیایی، روش‌های بیولوژیکی و غیره است (Marder و همکاران، 2003). این روش‌ها یا بسیار هزینه‌بر بوده یا اینکه کاستی‌های فراوان از جمله تولید پساب‌ها یا مواد زائد دارند. از این رو لازم است که روش‌های نوین پالایش محیط زیست برای زودن فلزات سنگین در مقادیر زیاد از آب‌های آلوده و خاک ابداع و بکار گرفته شوند.

از جمله روش‌های کارآمد در زودن این فلزات، جذب سطحی آن‌ها توسط مواد جاذب می‌باشد. روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع گوناگون آن‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی ساده و جالب توجه است. افزون بر این، امکان کاربرد دوباره جاذب از دیگر برتری‌های این روش می‌باشد (Kumiwan و همکاران، 2006).

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 محیط زیست می‌باشد. در واقع کانی‌های رسی با جذب بسیاری از آلاینده‌های آلی و معدنی و تبدیل آن‌ها به فرم‌های غیر سمی و یا با سمیت کمتر و کاهش تحرک آلاینده‌ها

* ایمیل نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

¹ World Health Organization

نقش مهمی در جلوگیری از جذب آن‌ها توسط گیاه و در نتیجه عدم ورود آن‌ها به چرخه غذایی ایفا می‌کند (Schulze, ۱۹۸۹). از جمله کانی‌های فراوان در خاک‌ها و رسوبات مناطق خشک و نیمه خشک دنیا می‌توان به سیپولیت و پالیگورسکیت اشاره نمود (Singer و همکاران، ۱۹۹۸). سیپولیت یک کانی از گروه رس‌های سیلیکاتی است که معمولاً در خاک‌های خشک و نیمه خشک، به همراه کربنات‌ها یافت می‌شود (Khademi و همکاران، ۱۹۹۸). اخیراً ذخایر قابل توجهی از آن در کشور شناسایی و گزارش شده است. این رس‌ها به لحاظ ساختمان سوزنی شکل بوده و منافذ میکروسکوپی ریزی که به صورت موازی در طول فیبرها قرار گرفته‌اند، 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 صفحه تتراهدرال در اطراف و یک صفحه اکتاهدرال غنی از منیزیم در مرکز تشکیل شده است. جایگزینی همشکل سیلیم در لایه‌های چهار وجهی این کانی به وسیله یون‌های آلومینوم، با ایجاد بار منفی مکان‌های مناسبی را برای جذب کاتیون‌ها به وجود می‌آورد. همچنین به دلیل ناپیوستگی صفحات سیلیکاتی بیرونی تعداد قابل توجهی گروه‌های عامل سیلانول (Si-OH) در سطح این کانی دیده می‌شود (Galan, ۱۹۹۶). این ساختار خاص موجب نفوذ مواد آلی و معدنی به سطح کانی گردیده و سیپولیت را در زمره جاذب‌های مناسب قرار داده است (Lazarević و همکاران، ۲۰۰۷).

Lazarević و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان دادند که سیپولیت طبیعی صربستان از سیپولیت اسیدی برای حذف عناصر سرب، کادمیوم و استرانسیم از پساب‌های آلوده مناسب‌تر است. Kocaoba (۲۰۰۹) از سیپولیت طبیعی ترکیه برای حذف کادمیوم، کروم و منگنز از پساب‌های آلوده استفاده کرد نتایج این پژوهش نشان داد که کانی سیپولیت برای حذف این سه عنصر سنگین از محلول‌های آبی مناسب است. Sharifipour و همکاران (۲۰۱۴) قابلیت جذب عنصر سرب توسط سیپولیت طبیعی ایران را بررسی کردند، 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 منشاء تغییر می‌کند، لازم است قابلیت کانی سیپولیت ایرانی در حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار بگیرد و این جاذب موثر، ارزان، در دسترس جایگاه خود را در منابع کشور برای حذف فلزات سنگین پیدا بکند. لذا هدف اصلی این پژوهش بررسی ترمودینامیک جذب کادمیوم به وسیله سیپولیت و محاسبه مولفه‌های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

کانی سیپولیت مورد استفاده در این تحقیق از معدنی در پیرامون روستای الیاتو از توابع شهرستان فریمان تهیه شد. به منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب و گرمازا و یا گرماگیر بودن فرایند جذب کادمیوم بر روی سیپولیت، آزمایش‌های جذب در محلول کادمیم با غلظت اولیه (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نترات سدیم در pH برابر ۶ در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) انجام شد. بطوریکه ۰/۱ گرم سیپولیت در داخل ۱۲ لوله سانتیفریوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین شده در محلول زمینه نترات سدیم افزوده شد و به مدت ۴ ساعت در دماهای مورد مطالعه تکان داده شد. زمان تکان دادن با آزمایش‌های سینتیک مشخص شده است. پس از سانتیفریوژ نمونه‌ها در دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه محلول رویی با کاغذ صافی جدا شده و غلظت فلز در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار فلز جذب شده از طریق معادله ۱ محاسبه شد و ویژگی‌های جذب کادمیم در حضور سیپولیت با استفاده از مدل‌های همدمای جذب غیر خطی لانگمویر (معادله ۲)، فروندلیچ (معادله ۳)، تمکین (معادله ۴) و دوبینین - رادشکویچ (معادله ۵) مورد بررسی قرار گرفت (Hamdaoui و Naffrechoux, ۲۰۰۷).

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

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad [2]$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [3]$$

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T C_e) \quad [4]$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad [5]$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [6]$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad [7]$$

C_e غلظت تعادلی جذب شونده (mg L^{-1})؛ C_i غلظت اولیه جذب شونده (mg L^{-1})؛ q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (mg g^{-1})؛ K_L ضریب لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{\max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (mg g^{-1})، K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، $RT/b=B$ و A ضرایب معادله تمکین می‌باشند. در معادله دوبینین - رادشکوچ q_e تعریف قبلی (mol g^{-1})، ثابت β : ضریب مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب، ε : پتانسیل پلانی (J mol^{-1}) که مقدار آن با استفاده از رابطه ۶ محاسبه می‌شود. R : ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T : دما (K)، C_e : غلظت تعادلی (mol L^{-1})، طبق این مدل تغییرات $\ln q_e$ در مقابل ε^2 کشیده و براساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب β قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک رابطه ۷ قابل تخمین است. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب کادمیم بر روی سپیولیت از رسم منحنی $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ و از رابطه خطی وانت هوف^۲ (رابطه ۸) محاسبه می‌شود.

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{رابطه ۸}$$

R نشان دهنده ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)، T نشان‌دهنده دمای مطلق بر حسب کلون، ΔH آنتالپی فرایند بر حسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی فرایند جذب بر حسب ژول بر کلون مول است. شیب خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامتر ΔS است. همچنین انرژی آزاد گیبس (ΔG) با استفاده از رابطه ۹ بدست می‌آید.

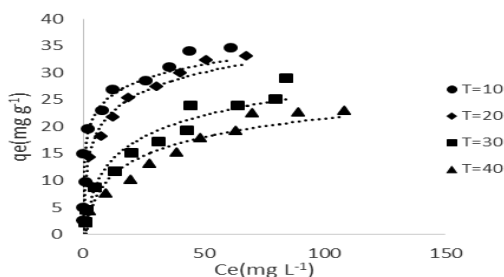
$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad \text{رابطه ۹}$$

داده‌های جذب با استفاده از نرم افزار Solver بر معادلات فوق برازش داده شدند و پارامترهای هر یک از معادلات محاسبه شدند، برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

تأثیر دما بر میزان جذب

نتایج نشان داد مقدار کادمیم جذب شده توسط سپیولیت با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس افزایش یافت (شکل ۱). دمای واکنش نقش تعیین کننده ای در فرایند جذب فلزات سنگین به وسیله جاذب‌های مختلف دارد.



شکل ۲- تأثیر دما بر میزان جذب کادمیم (Cd) به وسیله سپیولیت

² Van't Hoff equation

Sharifipour و همکاران (۲۰۱۴) قابلیت جذب عنصر سرب توسط سپیولیت طبیعی ایران را بررسی کردند، نتایج آن‌ها نشان داد با افزایش زمان تماس و pH محلول میزان جذب سرب توسط سپیولیت بیشتر شد ولی با افزایش دما میزان جذب سرب کاهش یافت. در بررسی های صورت گرفته توسط دیگر محققان بر روی کانی سپیولیت، نیز نتایج مشابهی ثبت شده است که از آن جمله می توان به مطالعات Doğan و همکاران (۲۰۰۸) و Allinor (۲۰۰۷) نیز طی مطالعه‌ای تأثیر درجه حرارت را بر میزان جذب سرب و مس از محلول‌های آبی توسط خاکستر فعال بررسی و نشان داد که میزان برداشت یون‌های فلزی با افزایش دما به دلیل افزایش متوسط سنتیک یون‌های فلزی کاهش یافته است.

مدل‌های همدمای جذب

برای بررسی نتایج آزمایش از مدل‌های همدمای جذب لانگمویر ($R^2=0/98-0/96$)، فروندلیچ ($R^2=0/98-0/91$)، تمکین ($R^2=0/92-0/81$) و دوپینین-رادشکوچ ($R^2=0/99-0/91$) بهره گرفته شد (جدول ۳). نتایج حاصل از بررسی رگرسیونی (R^2) و خطای استاندارد (SE) مدل‌های جذب نشان داد مدل لانگمویر و دوپینین-رادشکوچ برآزش بهتری بر داده‌های جذب دارد (جدول ۱).

جدول ۱- مولفه های معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوپینین-رادشکوچ در دماهای مورد مطالعه

سپیولیت				پارامتر مدل	مدل ایزوترمی
T=۴۰ °C	T=۳۰ °C	T=۲۰ °C	T=۱۰ °C		
۳۱/۳۱	۳۳/۴۳	۳۳/۷۳	۳۴	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	لانگمویر
۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۱۹	۰/۴۵	$K_L(L\ mg^{-1})$	
۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۶	R^2	
۱/۲۶	۱/۹۴	۱/۸۷	۱/۶۶	SE	
۲/۶۹	۳/۶۰	۹/۱۰	۱۳/۱۷	$K_F(mg^{1-n}\ L^n\ g^{-1})$	فروندلیچ
۰/۴۷	۰/۴۶	۰/۳۲	۰/۲۴	1/n	
۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۱	R^2	
۱/۱۳	۱/۵۸	۱/۷۵	۳/۵۲	SE	
۴/۲۳	۴/۳۲	۴/۴۰	۴/۵	B	تمکین
۱/۲۴	۲/۳۸	۱۳/۱۰	۳۰/۱۱	A	
۰/۸۸	۰/۸۱	۰/۹۲	۰/۸۹	R^2	
۲/۳۹	۳/۲۲	۲/۸۴	۴/۵۸	SE	
۰/۲۲	۰/۲۵	۰/۳۰	۰/۳۰	$q_D(mmol\ g^{-1})$	دوپینین-رادشکوچ
۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۱	$\beta(mol^2\ J^{-2})$	
۴/۰۸	۴/۰۸	۷/۰۷	۷/۰۷	E (KJmol ⁻¹)	
۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۹	۰/۹۱	R^2	
۰/۰۸	۰/۰۹	۰/۱۰	۰/۰۳	SE	

ضریب q_{max} همدمای لانگمویر، بیان کننده بیشترین مقدار جذب تک‌لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب کادمیم با افزایش دما از ۲۸۳ کلین به ۳۱۳ کلین به ترتیب از ۳۴ به ۳۱ (میلی‌گرم بر گرم) کاهش یافت. مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر (K_L) با افزایش دما از ۲۸۳ کلین به ۳۱۳ کلین از ۰/۴۵ به ۰/۰۳ (لیتر بر میلی‌گرم) کاهش یافت (جدول ۱). سایر پارامترهای جذب در معادلات نیز با افزایش دما روند کاهش نشان دادند. با استفاده از مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ اطلاعاتی مربوط به نوع جذب بدست نمی‌آید برای یافتن نوع جذب، از همدمای دوپینین-رادشکوچ استفاده می‌شود (Malik و همکاران، ۲۰۰۵). در مدل دوپینین-رادشکوچ اگر مقدار انرژی جذب (E) بر حسب کیلوژول بر مول کمتر از ۸ باشد جذب از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف و اندروالسی و اگر در محدوده ۸ تا ۱۶ باشد طبق این مدل، جذب

یون فلزی توسط جاذب با مکانیسم تبادل یون صورت می‌گیرد (Sengil و Özacar، ۲۰۰۹). نتایج بدست آمده بیانگر این است مکانیسم کنترل کننده جذب کادمیم به وسیله سپیولیت در دماهای مورد مطالعه احتمالاً از نوع فیزیکی می‌باشد ($E < 8$) (جدول ۱).

ترمودینامیک جذب کادمیم

پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) می‌باشند که از مهمترین خصوصیات یک فرایند جذب برای کاربردهای عملی هستند. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۲ و منفی بودن تمامی ΔG ها برای یون‌های فلزی کادمیم، فرایندهای جذب این فلز توسط سپیولیت خودبخودی هستند. بزرگی مطلق ΔG بین ۲۰- تا صفر نشانه جذب فیزیکی و بین ۴۰- تا ۴۰۰- (کیلوژول بر مول) به معنی جذب شیمیایی است (Parfitt و Jaycock، ۱۹۸۱). در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی آزاد گیبس در این تحقیق برای فلز کادمیم در همه دماهای مورد مطالعه کمتر از ۲۰- (کیلوژول بر مول) است، بنابراین احتمالاً فرایند جذب کادمیم از نوع فیزیکی می‌باشد. مقادیر منفی آنتالپی (ΔH) نیز نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب فلز مورد مطالعه با این جاذب است، بعلاوه منفی بودن آنتروپی (ΔS) در جذب کادمیم بوسیله سپیولیت نشان دهنده کاهش بی‌نظمی در سطح جامد-محلول در طی عمل جذب می‌باشد.

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی جذب کادمیم به وسیله سپیولیت

فلز	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)			
			۱۰	۲۰	۳۰	۴۰
کادمیم (Cd)	-۰/۷۵	-۰/۰۰۲	-۱۹	-۱۸	-۱۶	-۱۶

نتیجه‌گیری

با افزایش دما میزان جذب کادمیم به وسیله سپیولیت کاهش یافت و همچنین پارامترهای ظرفیت جذب (A ، K_F ، q_{max} و q_m) و شدت جذب ($1/n$ ، K_L ، K_T و β) با افزایش دمای واکنش روند کاهشی نشان دادند. همدماهای جذب لانگمویر و دوینین-رادشکوچ با داشتن ضریب تبیین (R^2) بالا و خطای استاندارد (SE) کم برازش بهتری با داده‌های جذب در دماهای مورد مطالعه نشان دادند. با توجه به ثابت‌های ترمودینامیکی (ΔS ، ΔG) و ΔH مشخص شد که فرایند جذب کادمیم بوسیله سپیولیت فرایندی گرمازا است و افزایش دما سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. منفی بودن مقادیر عددی انرژی آزاد گیبس، نشان دهنده این است که طبیعت عمل جذب یون‌های فلزی کادمیم به وسیله سپیولیت عملی امکان پذیر و خود بخودی است. بنابراین، سپیولیت می‌تواند به عنوان یک جاذب معدنی قابل دسترس موثر در حذف فلزات سنگین از جمله کادمیم از منابع آب آلوده و فاضلاب‌های صنعتی باشد.

منابع

- Allinor, I.J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, 86: 853-857.
- Doğan M. Türkyılmaz A. Alkan M. and Demrbaş Ö. 2009. Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. *Desalination*, 238, 257-270.
- Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namli, H., Turhan, P. and Demrbaş Ö. 2008. Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption. *Desalination*, 230, 248-268.
- Jaycock, M.J. and Parfitt, G.D. 1981. *Chemistry of Interfaces*. Onichester Ellis Horwood Ltd.
- Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381-394.
- Galan, E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31, 443-453.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y., Lo, W.H. and Babel S. 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366(2), 409-426.
- 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.
- Kocaoba, S. 2009. Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural sepiolite. *Desalination*, 244, 24-30.



- Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D. and R. Petrović. 2007. Adsorption of Pb^{+2} , Cd^{+2} and Sr^{+2} ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37, 47–57.
- Malik, U. R., Nasany, S. M. and Subhani, M. S. 2005. Sorption potential of sunflower stem for Cr (III) ions from aqueous solution and its kinetic and thermodynamic profile. *Journal Talanta*, 66, 166-173.
- Marder, L., Sulzbach, G.O., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z. and Braz, J. 2003. Removal of Cadmium and Cyanide from aqueous solutions through Electrodialysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(4), 610-615.
- Manahan S.E. 2003. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*. CRC Press, Florida.
- 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.
- 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.
- 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.
- Singer, A., Stahr, K. and Zarei, M. 1998. Characteristics and origin of sepiolite (Meerschaum) from Central Somalia. *Clay Minerals*, 33, 349-362.
- World Health Organization. 2008. *World malaria report 2008*. World Health Organization.



Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Thermodynamic studies of Cd sorption using sepiolite from aqueous solutions

M Piri^{1*}, E Sepehr², A Samadi³, Kh Farhadi⁴, M Alizadeh Khaledabad⁵

¹ PhD Graduate Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

² Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

³ Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

⁴ Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia

⁵ Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

Abstract

In this study, sorption of Cd by sepiolite from aqueous solutions, a batch experiment was conducted with various metal concentrations (0 to 200 mg L⁻¹) and 0.03M NaNO₃ were applied as a background solution. Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models have also been used to fitted on adsorption data in different temperatures (283, 293, 303 and 313 K). The results showed that sorption of Cd by sepiolite decreased by increasing temperature. Among adsorption models, Langmuir and D-R equations well fitted on sorption data. The thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) indicated that the adsorption of Cd ions were feasible, spontaneous and exothermic at 283–313K. From the D–R model, adsorption energy for Cd was calculated as $< 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicating that the sorption of Cd by sepiolite probably was physically process. Therefore, sepiolite could be used as an efficient and low-cost sorbent for the sorption of Cd from wastewater

Keywords: Cd, sepiolite, thermodynamic, sorption

* Corresponding author, Email: ma.piri@urmia.ac.ir