

سینتیک و همدماهای جذب رقابتی سرب و مس از محلولهای آبی با استفاده از نانو و میکرو ذرات کانی پالیگورسکیت

سمیرا علوانی^۱، سعید حجتی^۲، احمد لندی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۳- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخچه مقاله	چکیده
دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۰ پذیرش نهایی: ۱۳۹۷/۰۸/۲۹	تا کنون پژوهش‌های اندکی در رابطه با بررسی توانایی نانو ذرات پالیگورسکیت در کاهش آلودگی فلزات سنگین از محیط زیست انجام شده است. این پژوهش با هدف بررسی توانایی کانی پالیگورسکیت در اندازه‌های نانو و میکرو در حذف رقابتی سرب و مس از محلول‌های آبی صورت گرفته است. آزمایش‌های سینتیکی در ۱۱ زمان تماس مختلف با استفاده از محلول‌هایی که حاوی ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از عناصر سرب و مس بودند، انجام شده است. کانی پالیگورسکیت به ترتیب با استفاده از آسیاب برقی و آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای در دو اندازه کوچکتر از ۰/۱ میلی‌متر و کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر تهیه و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کانی، شامل ظرفیت تبادل کاتیونی (از روش اشباع‌سازی با استات سدیم)، سطح ویژه (روش BET) و تجزیه عنصری آن به روش XRF اندازه‌گیری شده است. تعیین همدماهای جذب عناصر در قالب آزمایشات پیمانه‌ای و ۶ غلظت تعادلی انجام شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس و کاهش اندازه ذرات از میکرو به نانو جذب عناصر سنگین سرب و مس افزایش یافته است؛ همچنین در ارزیابی سه مدل سینتیکی درجه اول، درجه دوم کاذب و پخشیدگی درون ذره‌ای جهت توصیف فرآیند جذب سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت به نظر می‌رسد مدل درجه دوم در توصیف فرآیند جذب سرب و مس توسط هر دو اندازه ذرات کانی تخمین‌های قابل قبول تری را ارائه می‌دهد. همچنین نتایج مدل لانگمویر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ نشان می‌دهد؛ بر این اساس، به نظر می‌رسد ظرفیت جذب سرب از محلول‌های آبی توسط میکرو و نانو ذرات کانی پالیگورسکیت نسبت به مس بیشتر است.
کلمات کلیدی: نانو ذرات، پالیگورسکیت، سینتیک، سرب، مس	
* عهده دار مکاتبات Email: s.hojati@scu.ac.ir	

مقدمه

آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین، یکی از بزرگ‌ترین مشکلات دنیای امروز است. به دنبال توسعه صنعت در دهه‌های اخیر و همچنین افزایش کشاورزی در پاسخ به جمعیت در حال رشد، استخراج معادن، تولید و دفع بیشتر زباله و فاضلاب، استفاده از کودهای شیمیایی، ورود و تجمع فلزات سنگین در محیط زیست افزایش یافته است. فاضلاب‌های صنعتی، حاوی بسیاری از فلزات سمی، مانند Pb ، Hg ، Cr ، Ni و Cd هستند و تخلیه آن‌ها در محیط زیست منجر به آلودگی جدی خاک و آب می‌شود (۳۳). این عناصر، بر خلاف آلاینده‌های آلی، غیرقابل تجزیه در محیط زیست هستند؛ از این رو می‌تواند باعث آلودگی جدی محصولات کشاورزی و یا آب‌های زیرزمینی شوند (۲۰).

سرب در میان فلزات خطرناک برای محیط زیست، کمترین مقدار حد مجاز را دارد (۱۵). این امر نشان می‌دهد که مقادیر بسیار کم سرب، در محیط زیست سبب بروز مشکل می‌گردد. حد مجاز سرب در آب‌های آشامیدنی توسط اتحادیه اروپا و سازمان بهداشت جهانی و موسسه استاندارد جهانی $0/010$ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (۳۱). به دلیل اثرات سوء سرب بر سلامت انسان، حذف آن از منابع آب و خاک مورد توجه و بررسی بسیاری از پژوهشگران و دانشمندان قرار گرفته است. با توجه به این که سرب دارای خاصیت تجمع پذیری در بافت‌های زنده است، تماس دراز مدت با مقادیر ناچیز آن، می‌تواند باعث اختلال در دستگاه گردش خون (۱۷)، کم خونی، تغییر نفوذپذیری مویرگ‌های مغزی، التهاب در بافت‌های لنفاوی (۵) و پوکی استخوان (۸) گردد به علاوه، سرب می‌تواند به سیستم اعصاب مرکزی صدمه بزند و به کلیه، کبد، دستگاه تولید مثل، فرآیندهای سلولی اولیه و عملکرد مغز آسیب برساند (۱۱).

مس یکی دیگر از عناصر سنگین است که استفاده‌های صنعتی بسیاری دارد. از آنجایی که خاصیت هدایت

مس نسبت به آلومینیوم بهتر است، کاربرد مس در صنایع به جای آلومینیوم رو به افزایش است. سولفات مس، به عنوان سم و پایه تولید اکثر ترکیبات مسی می‌باشد. ماده موثره قارچ کش‌های مسی، برای کنترل بیماری‌های قارچی و بیماری‌های باکتریایی گیاهان، مس است. از آنجایی که مس، سهمی کلیدی در ساخت آنزیم تنفسی سیتوکروم اکسیداز دارد؛ به‌عنوان یک ماده معدنی ضروری برای اندام‌های زنده شناخته شده است. اندام‌های اصلی بدن انسان که در آن مس یافت می‌شود، عبارتند از: کبد، ماهیچه و استخوان‌ها. اما مصرف بیش از حد و تماس طولانی مدت با مس مشکلات جدی مانند استفراغ، گرفتگی عضلات، تشنج، التهاب بینی، دهان، چشم‌ها، سردرد، دل درد، سرگیجه و اسهال و یا حتی مرگ ایجاد می‌کند. نقش مس در سرطان‌زایی پستانداران کاملاً تایید شده است. معادن مس، ذوب و زباله‌سوزهای شهری، می‌تواند آلودگی آب با مس را در غلظت‌های بالاتر از حد مجاز ایجاد کند. حد مجاز مس در آب آشامیدنی متفاوت است و در حدود بین $2-1/5$ میلی‌گرم بر لیتر متغیر است (۱۵).

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب وجود دارد. این روش‌ها، به سه دسته روش‌های شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی تقسیم می‌شوند. موفقیت این روش‌ها مختلف به خروج فلزات سنگین از محیط و همچنین توانایی آن‌ها در کم کردن ورود این فلزات به محیط زیست بستگی دارد (۱۰). از روش‌های شیمیایی حذف فلزات سنگین در آب، می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی، تبادل یونی، رسوب گذاری شیمیایی، اکسیداسیون و احیاء و جذب سطحی اشاره کرد. روش‌های فیزیکی حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی نیز، شامل رسوب دادن و اسمز معکوس هستند. از بین روش‌های گفته شده، جذب سطحی، به ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت طبیعی، تاثیر قابل توجه و سهولت اجرا برای حذف فلزات سنگین از آب و خاک دارد و از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است؛

توسط دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت به صورت روی <مس> کادمیوم گزارش شد. بررسی‌های صورت گرفته توسط محمود و همکاران^۳ (۲۱)، که بر روی حذف سرب از محلول‌های آبی از طریق جذب توسط نانوذرات اکسید نیکل انجام شد، نشان می‌دهد که فرآیند جذب تابع نوع جاذب، غلظت و زمان تماس است. ایشان در این پژوهش گزارش کردند که مدل ایزوترمی لانگمویر، همبستگی بهتری با داده‌های آزمایشی به دست آمده دارد. توران و همکاران^۴ (۴۵) نیز افزایش میزان جذب عناصر سرب و کادمیوم را با افزایش مقدار کاربرد کانی‌های زئولیت، پالیگورسکیت و بنتونیت گزارش کردند. از آنجایی که پژوهش‌ها اندکی با استفاده از نانوذرات کانی‌های رسی و بررسی توانایی آن‌ها در تثبیت و حذف فلزات سنگین از محیط‌های آلوده انجام شده است؛ این پژوهش با هدف مقایسه توانایی نانو و میکروذرات کانی پالیگورسکیت از محلول‌های آبی چند یونی و بررسی سینتیک و ایزوترم جذب عناصر سرب و مس توسط این ذرات انجام شده است.

مواد و روش

آماده‌سازی نمونه کانی‌ها

کانی پالیگورسکیت مورد استفاده در این پژوهش، از شرکت تولسای اسپانیا تهیه شد. کانی مورد پژوهش، پیش از استفاده در آزمایش‌های سینتیک، ابتدا با استفاده از آسیاب و الک ۱۴۰ مش در اندازه ریزتر از ۰/۱ میلی-متر خرد شده سپس با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره-ای تا اندازه کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر خرد شدند؛ به منظور اطمینان از حصول به اندازه نانو در نمونه‌های آسیاب شده، در پایان آزمایش توزیع اندازه ذرات نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه لیزر Fritsch مدل Nano

همچنین جاذب‌های طبیعی، هیچ‌گونه پیامد زیست محیطی در پی نخواهد داشت (۱۸).

پالیگورسکیت از جمله رس‌های فیبری است که اغلب در خاک‌های کشاورزی مناطق خشک و نیمه-خشک دنیا یافت می‌شود. پالیگورسکیت یک سیلیکات آلومینیوم و منیزیم با نسبت تقریباً برابر از این دو عنصر است. در اغلب خاک‌هایی که دارای پتانسیل تبخیر و تعرق بیش از بارندگی هستند و عمدتاً رژیم‌های رطوبتی زیریک، یوستیک و اریدیک را شامل می‌شوند، وجود دارد (۲). میزان بار سطحی در پالیگورسکیت کم اما در مقابل سطح ویژه این کانی بالا است و از ۱۴۰ تا ۱۹۰ مترمربع در هر گرم کانی تغییر می‌کند. پالیگورسکیت، دارای سطوح ویژه داخلی نیز هست؛ لذا میزان سطح ویژه آن به مراتب از سایر کانی‌های معمول در خاک بیشتر است (۲۴).

شیخ حسینی و همکاران^۱ (۳۶)، جذب رقابتی بین نیکل، کادمیوم، روی و مس را توسط کانی پالیگورسکیت و سپیولیت مورد پژوهش قرار دادند و به این نتیجه رسیدند جذب فلزات سنگین توسط این دو کانی به این صورت است که بیشترین جذب مربوط به مس و پس از آن به ترتیب: روی، کادمیوم و نیکل در رتبه‌های بعدی قرار دارند. بنابراین پالیگورسکیت و سپیولیت، به خوبی می‌توانند مس را از محلول حذف کنند. از بین عناصر مورد پژوهش، نیکل کمترین توانایی را در رقابت برای جذب بر روی پالیگورسکیت و سپیولیت نشان داد.

ناصری بهابادی و همکاران^۲ (۲۳)، توانایی کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت را در حذف عناصر سنگین مس، روی و کادمیوم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار داده و گزارش کردند که میزان جذب شده عناصر مس، کادمیم و روی با زیاد شدن غلظت، افزایش یافته است؛ همچنین روند جذب عناصر مورد پژوهش

3- Mahmoud *et al.*

4- Turan *et al.*

1- Sheikhhosseini *et al.*

2- Naseri Bahabadi *et al.*

(الف) مدل سینتیکی مرتبه اول کاذب

این مدل اولین بار توسط لاگرگرن^۱ (۱۹)، برای تعیین سرعت جذب یک ماده محلول از محیط آبی پیشنهاد شد. شکل عمومی معادله سینتیک درجه اول به صورت معادله (۲) است:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303}$$

(ب) مدل سینتیکی مرتبه دوم کاذب

این مدل سینتیکی، اولین بار توسط هو و مک کای^۲ (۱۳)، ارائه شده است. شکل خطی معادله سینتیک درجه دوم به صورت معادله (۳) است:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

در این معادلات (۲ و ۳) Q_t و Q_e به ترتیب ظرفیت جذب سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت در شرایط تعادل و در هر زمانی قبل از حصول به شرایط تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم هستند. K_1 و K_2 و t نیز به ترتیب عبارتند از ثابت سرعت واکنش در معادله مرتبه اول (گرم بر میلی گرم بر دقیقه)، ثابت سرعت واکنش در معادله مرتبه دوم (گرم بر میلی گرم بر دقیقه) و زمان (دقیقه). همچنین، در رابطه (۳) حاصل ضرب عبارت $[K_2 \cdot Q_e^2]$ که از آن به عنوان پارامتر H یاد می شود سرعت ابتدایی واکنش را نشان می دهد و هر چه این مقدار بزرگتر باشد، فرآیند جذب توسط جاذب، سریعتر صورت می گیرد.

(ج) مدل پخشیدگی درون ذره ای

این مدل سینتیکی اولین بار توسط موریس و وبر^۳ ارائه شده که به صورت زیر بیان می گردد:

Tec22 در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز تعیین شد. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کانی مورد پژوهش از قبیل ظرفیت تبادل کاتیونی از روش اشباع سازی با استات سدیم (۴۰)، سطح ویژه به روش BET و تجزیه عنصری کانی به روش XRF تعیین شدند.

به منظور انجام پژوهش های جذب، محلول هایی به صورت مصنوعی و در شرایط آزمایشگاهی تهیه شدند که حاوی ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر از عناصر سرب و مس بودند. برای تهیه این محلول از ترکیبات کلرید سرب و کلرید مس استفاده و pH آن ها با استفاده از محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک بر روی عدد ۵ تنظیم شد (۲۰). برای بررسی سینتیک جذب عناصر سرب و مس، ۰/۱ گرم نمونه، حاوی نانو ذرات پالیگورسکیت در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه در تماس با ۵۰ میلی لیتر محلول چند یونی حاوی ۱۵۰ میلی گرم در لیتر عناصر سرب و مس قرار داده شد؛ سپس غلظت باقی مانده این فلزات، توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. آن گاه میزان جذب عناصر مورد پژوهش توسط میکرو و نانو ذرات کانی پالیگورسکیت (Q_e) با استفاده از رابطه (۱) تعیین شد:

$$Q_e = \frac{[(C_0 - C_e)] \cdot V}{M}$$

در رابطه فوق C_0 و C_e به ترتیب عبارتند از غلظت تعادلی و غلظت اولیه فلزات سنگین در پساب مورد پژوهش بر حسب میلی گرم در لیتر، V عبارتست از حجم عصاره اولیه بر حسب لیتر و M نیز مقدار جاذب مورد استفاده بر حسب گرم می باشد.

از سه مدل سینتیکی مرتبه اول کاذب، مرتبه دوم کاذب و پخشیدگی درون ذره ای به منظور برازش داده های آزمایش استفاده شد.

1- Lagergren.

2- Ho & McKay.

3- Morris and Weber

(۴)

$$Q_t = Kit^{0.5} + C$$

که در این رابطه (۴) Ki ثابت سرعت واکنش (میلی گرم بر گرم در دقیقه ۰/۵) و C عرض از مبدا است که ضخامت لایه مرزی را نشان می‌دهد؛ هر چه مقدار عددی این شاخص بیشتر باشد، نشان دهنده این است که فرآیند پخشیدگی سطحی^۱ نقش موثرتری را در جذب عنصر مورد پژوهش بازی می‌کند (۵). با ترسیم مقادیر ظرفیت جذب (Q_t) در برابر ریشه دوم زمان تماس بین جاذب و آلاینده (\sqrt{t}) و حل معادلات حاصل، ثابت سرعت واکنش به دست می‌آید. در صورتی که داده‌های آزمایشی به طور کامل از این مدل تبعیت نماید ترسیم رابطه فوق منجر به ایجاد یک خط مستقیم می‌گردد که از مبدا مختصات عبور می‌کند. حال در صورتی که علاوه بر فرآیند پخشیدگی یونها از محلول بر روی سطوح جاذب فرآیندهای دیگری نیز در جذب عناصر دخالت داشته باشد ترسیم رابطه فوق منجر به ایجاد نمودارهای چند خطی خواهد شد.

ایزوترم جذب سطحی

مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب و ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. معادلات ایزوترمی، همچنین یک عامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت یک جاذب به حساب می‌آیند؛ از جمله مهم‌ترین این مدل‌ها، می‌توان به معادلات لانگمویر و فروندلیچ اشاره کرد (۱۳) که در ادامه با تفصیل بیشتری معرفی خواهند شد. شکل خطی معادله لانگمویر به صورت رابطه (۵) است:

(۵)

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{max}} \right) C_e + \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L}$$

در مدل ایزوترمی لانگمویر، ضرایب Q_{max} و K_L به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی C_e/Q_e در مقابل C_e محاسبه می‌شوند. شکل خطی این معادله به صورت معادله (۶) است:

(۶)

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

در مدل ایزوترمی فروندلیچ، ثابت‌های K_F و n وجود دارد که n شاخص میزان مطلوبیت فرآیند جذب (شدت جذب) و K_F ظرفیت جذب جاذب بر حسب $L \cdot g^{-1}$ است. مقادیر ضرایب n و K_F به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\log Q_e$ در برابر $\log C_e$ تعیین می‌شوند

ضریب توزیع یا ضریب تقسیم را می‌توان با استفاده از رابطه ۷ و از روی شیب هم‌دمای جذب سطحی خطی به-دست آورد:

(۷)

$$Q = K_d C$$

بنابراین Q مقدار ماده جذب شده ($mg \cdot g^{-1}$) و C مقدار غلظت تعادلی ماده ($mg \cdot l^{-1}$) هستند. بنابراین مشاهده می‌شود که پارامتر شیب توزیع در واقع نسبت مقدار جذب شده بر روی سطوح جاذب به مقدار جذب نشده یا موجود در محلول را تعیین می‌کند (۳۹).

نتایج و بحث

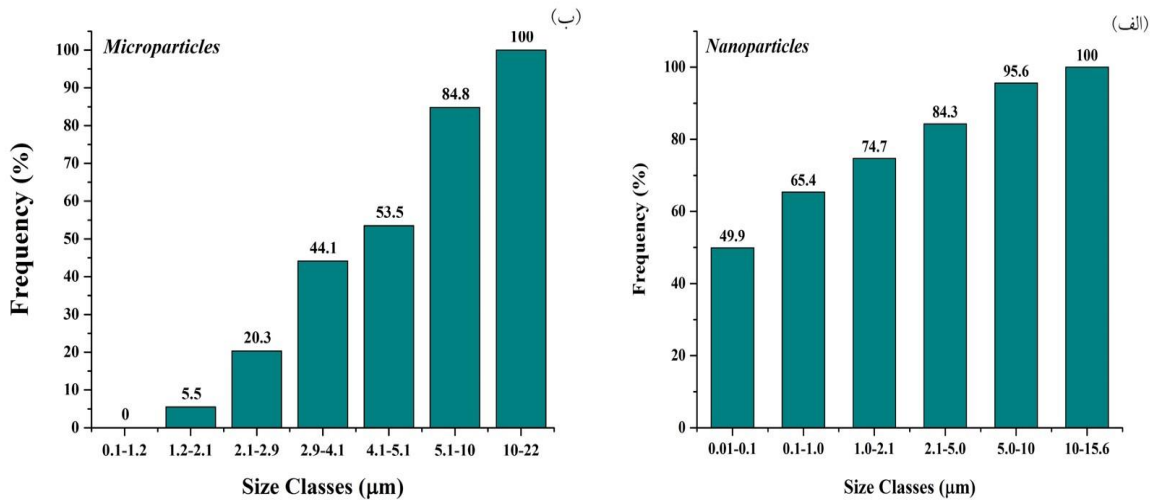
شکل ۱ توزیع اندازه ذرات کانی پالیگورسکیت را در نمونه‌های موسوم به نانوذرات و میکرو ذرات نشان می‌دهد؛ بر این اساس، همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های موسوم به نانوذرات پالیگورسکیت حدوداً ۵۰ درصد ذرات موجود در نمونه در اندازه کوچکتر از ۰/۱ میکرون هستند و از این حیث در نمونه‌های موسوم به

از این، زمان میزان جذب به حد ثابتی می‌رسد که به آن زمان تعادل واکنش می‌گویند. همان‌طور که از نتایج پیداست، فرآیند جذب فلزات سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت در هر دو اندازه نانو و میکرون، شامل سه مرحله بوده است. مرحله اول (۶۰ دقیقه ابتدای آزمایش) فرآیند جذب به صورت سریع بوده است و بخش قابل توجهی از غلظت فلزات سرب و مس استفاده شده در این پژوهش توسط کانی جذب شده است مرحله دوم این فرآیند در فاصله زمانی بین ۶۰ تا ۴۸۰ دقیقه قرار دارد که سرعت جذب توسط کانی‌ها کمتر از مرحله اول بوده است. و مرحله سوم از این فرآیند در محدوده زمانی ۴۸۰ تا ۲۸۸۰ دقیقه رخ داده است که میزان جذب عناصر سرب و مس توسط کانی کاهش یافته و با افزایش زمان مقدار جذب تغییر زیادی نکرده است و مقدار جذب به حد ثابتی رسیده است. به‌طور معمول در آزمایش‌های ناپیوسته جذب آلاینده‌ها توسط انواع جاذب، میزان جذب در ابتدای فرآیند جذب بسیار پایین است؛ ولی با افزایش زمان تماس بین آلاینده و جاذب این مقدار افزایش می‌یابد که علت این امر افزایش زمان تماس بین سطوح و گروه‌های عاملی موجود بر روی سطوح جاذب، با آلاینده است. براساس این نتایج، میزان جذب توسط نانو ذرات کانی پالیگورسکیت نسبت به میکرو ذرات پالیگورسکیت به‌طور قابل توجهی بیشتر بوده است. در این رابطه می‌توان توضیح داد که احتمالاً به دلیل افزایش مکان‌های تبادل در پالیگورسکیت با کاهش اندازه ذرات از میکرون به نانو، مقدار بیشتری از آلاینده‌ها بر روی سطوح تبدلی قرار می‌گیرند و مقدار حذف افزایش می‌یابد. بکتاش و همکاران^۲ (۳) نیز با بررسی اثر زمان تماس بین کانی سپولیت و آلاینده سرب به افزایش سرعت جذب در مراحل ابتدایی فرآیند جذب و در پی آن کاهش سرعت جذب فلزات سنگین با افزایش زمان تماس اشاره کردند.

میکروذرات کانی پالیگورسکیت ذرات در اندازه ۱۰۰ نانومتر و ریزتر مشاهده نشد. جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب نتایج تجزیه عنصری (XRF)، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی کانی پالیگورسکیت مورد پژوهش را، نشان می‌دهد. براین اساس حضور مقدار کمی CaO در تجزیه عنصری کانی را می‌توان به وجود ناخالصی حاصل از حضور کربنات‌ها نسبت داد؛ همچنین در جدول ۲ سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی کانی اندازه گیری شده است که با نتایج حاصل از پژوهشگران دیگر من جمله سینگر^۱ (۳۸) هم‌خوانی دارد براساس نتایج به دست آمده از پراش نگاشت اشعه ایکس، کانی پالیگورسکیت مورد استفاده، از خلوص نسبتاً بالایی برخوردار است؛ ولی ناخالصی‌هایی هم به چشم می‌خورد که از آن جمله می‌توان به ناخالصی حاصل از حضور کوارتز در کانی پالیگورسکیت اشاره نمود؛ به علاوه، پراش نگاشت پرتو ایکس در کانی پالیگورسکیت حضور کلسیت را به عنوان ناخالصی در نمونه‌های این کانی نشان می‌دهد که با نتایج حاصل از تجزیه عنصری نمونه پالیگورسکیت همخوانی دارد (شکل ۲).

اثر زمان تماس

زمان تماس، یکی از مهم‌ترین مراحل مطالعات جذب، است که اصطلاحاً به‌عنوان مطالعات سینتیکی معروف است. شکل ۳ تاثیر زمان تماس بین محلول حاوی سرب و مس و اندازه ذرات کانی پالیگورسکیت را به عنوان جاذب بر مقدار حذف این فلزات، نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش زمان تماس، مقدار جذب سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت در هر دو اندازه میکرون و نانو افزایش یافته است. زیرا با افزایش زمان تماس، یون‌های سرب و مس فرصت بیشتری دارند تا توسط کانی پالیگورسکیت جذب شوند؛ به علاوه، همان‌گونه که مشاهده می‌شود در زمان ۴۸۰ دقیقه، حداکثر جذب فلزات سرب و مس توسط هر دو کانی صورت گرفته است و پس



شکل (۱) درصد فراوانی تجمعی اندازه ذرات کانی پالیگورسکیت در اندازه‌های (الف) نانو و (ب) میکرون
Figure(1) Percentage of cumulative frequency of palygorskite particles in nano and micron sizes

جدول (۱) نتایج تجزیه عنصری کانی پالیگورسکیت به روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

Table (1) Elemental composition of palygorskite determined by X-ray fluorescence spectrometry

ترکیب عنصری Elemental Composition	Si ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI*	کل (Total)
%	57.68	4.68	2.81	1.57	0.01	0.23	7.18	0.25	0.00	0.64	0.00	24.63	99.69

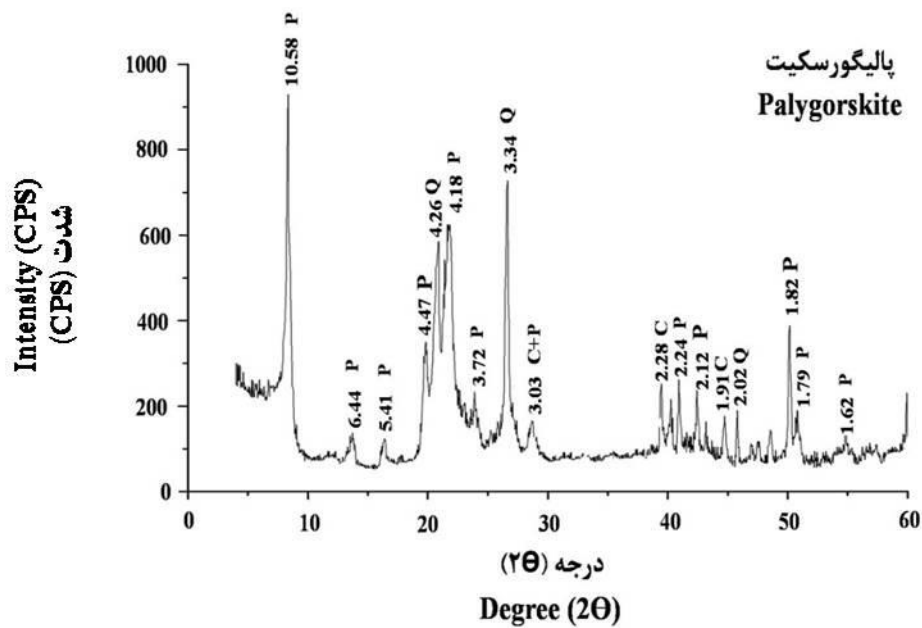
*کاهش وزن در دمای بالا (Loss on Ignition)

جدول (۲) سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی نانو و میکرو ذرات کانی پالیگورسکیت

Table(2) The specific surface area and cation exchange capacity of micro- and nano-particles of palygorskite

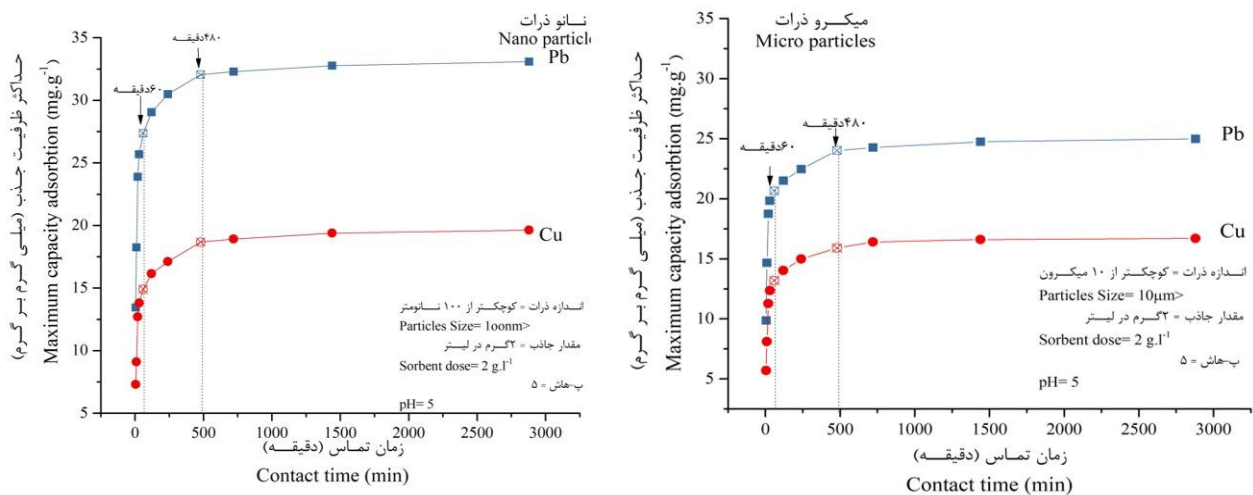
ظرفیت تبادل کاتیونی (Cation Exchange Capacity) (cmol/kg)	سطح ویژه (Specific Surface Area) (m ² /g)	اندازه ذرات (Particle Size)
11.5	198.8	میکرو ذرات (Microparticles)
24.7	298.6	نانو ذرات (Nanoparticles)

علوانی و همکاران: سینتیک و همدماهای جذب رقابتی...



شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودری کانی پالیگورسکیت (P: پالیگورسکیت، Q: کوآرتز، C: کلسیت)

Figure(2) X-ray diffraction pattern of a powdery specimen of palygorskite (P: Palygorskite, Q: Quartz, C: Calcite)



شکل (۳) اثر زمان تماس بر جذب رقابتی سرب و مس از محلول‌های آبی توسط میکرو و نانوذرات پالیگورسکیت
Figure(3) The effect of contact time on competitive adsorption of lead and copper from aqueous solutions by micro and nano particles of palygorskite

و همچنین نتایج این پژوهش نشان داد از بین این دو آلاینده سرب و مس، میزان حذف سرب در هر دو اندازه مورد پژوهش نسبت به مس بیشتر است. علت این امر را می‌توان با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این عناصر توجیه کرد (جدول ۳). بر این اساس، شعاع هیدراته و انرژی آبپوشی عنصر سرب نسبت به مس کمتر

و همچنین شعاع اتمی سرب از مس بزرگ‌تر بوده است. هرچه که شعاع هیدراته و انرژی آبپوشی یک عنصر کمتر باشد میزان جذب آن عنصر بر روی سطوح تبدیلی بیشتر است. اردم و همکاران^(۷) توانایی یک نمونه

کادمیوم توسط این کانی با مدل سینتیکی مرتبه دوم کاذب بهتر توصیف می‌شود.

رسولی و همکاران (۲۸) نیز جذب سرب از محلول‌های آبی را در سطوح مختلف نانو ذرات زئولیت در سه دمای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ درجه کلونین مورد پژوهش و بررسی قرار داده و با استناد به مقادیر بیشتر ضریب تبیین (R^2) به دست آمده در برازش داده‌های آزمایشی با مدل سینتیکی مرتبه دوم، توانایی بهتر این مدل را در توصیف نتایج جذب سرب از محلول‌های آبی گزارش کردند.

به علاوه، برازش داده‌های آزمایشی، با استفاده از مدل سینتیکی مرتبه دوم، نشان داد که ظرفیت جذب کانی پالیگورسکیت برای عنصر سرب در هر دو اندازه میکرو و نانو نسبت به عنصر مس بیشترین مقدار بوده است. از دیگر پارامترهای قابل محاسبه در این آزمایش، می‌توان به پارامتر H اشاره کرد که نشان دهنده سرعت جذب در ابتدای واکنش است (۳۹). بر این اساس می‌توان مشاهده کرد که در اندازه نانو با افزایش سطح جذب، مقدار H نسبت به ذرات در اندازه میکرو بیشتر شده است؛ به علاوه، سرعت ابتدایی جذب سرب هم در هر دو سطح نانو و میکرو نسبت به مس بیشتر است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که کانی پالیگورسکیت در سطح نانو بیشترین مقدار جذب اولیه سرب را انجام می‌دهد.

مکانیسم جذب

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در صورتی که ترسیم نمودار Q_t در برابر ریشه دوم زمان تماس بین محلول حاوی آلاینده و جاذب ($t^{1/2}$)، منجر به ایجاد یک خط راست شود، در این صورت، می‌توان گفت که فرآیند جذب یک یون فلزی بر روی جاذب تنها از طریق مکانیسم پخشیدگی درون‌ذره‌ای قابل توجیه است و در صورتی که نمودار مذکور خطی نباشد در این صورت ترکیبی از فرآیندهای مختلف جذب یون‌های فلزی را توسط جاذب توجیه می‌کند (۵). همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمودار جذب یون‌های مس و سرب

کانی زئولیت را در حذف فلزات سنگین، مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که رابطه معکوسی میان میزان جذب سطحی فلزات سنگین کبالت، روی، مس و منگنز و شعاع هیدراته این یون‌ها وجود دارد.

سینتیک جذب سرب و مس

نتایج برازش داده‌های به‌دست آمده از مطالعات جذب فلزات سنگین سرب و مس با استفاده از مدل‌های سینتیکی مرتبه اول کاذب، مرتبه دوم کاذب و پخشیدگی درون ذره‌ای در دو اندازه ذرات مورد پژوهش، در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به نتایج، ضریب تبیین (R^2) فرآیند جذب سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت در هر دو اندازه‌های نانو و میکرو، در برازش با مدل مرتبه اول کاذب کمتر از همین مقادیر در برازش با مدل مرتبه دوم کاذب و مدل پخشیدگی درون ذره‌ای است. به طور کلی، هرچه که مقدار R^2 بزرگ‌تر و به یک نزدیک‌تر باشد؛ بیانگر مناسب بودن مدل برای توصیف سینتیک جذب است؛ همچنین، مقایسه مقادیر برآورد شده حداکثر جذب سرب و مس به وسیله میکرو و نانو ذرات پالیگورسکیت توسط مدل‌های مرتبه اول و دوم کاذب و مدل پخشیدگی درون ذره‌ای، نشان می‌دهد که برآورد میزان جذب توسط مدل مرتبه دوم نسبت به مدل مرتبه اول بیشترین هماهنگی را با داده‌های آزمایشی دارد و این دلیل دیگری بر مناسب بودن مدل سینتیکی مرتبه دوم کاذب برای توصیف سینتیک جذب سرب و مس از محلول توسط کانی پالیگورسکیت است. در همین ارتباط، مقادیر کمتر شاخص کای اسکوتر (χ^2) در برازش با مدل سینتیکی مرتبه دوم کاذب نسبت به مدل مرتبه اول و مدل پخشیدگی درون ذره‌ای نیز نشان دهنده شباهت بیشتر بین مدل سینتیکی مرتبه دوم کاذب و داده‌های آزمایشی است. وو و همکاران^۱ (۴۶) نیز جذب یون کادمیوم را از محلول‌های آبی توسط کانی مونتوریلونیت بررسی و گزارش کردند که جذب

ضرایب و پارامترهای معادلات فروندلیچ و لانگمویر

نتایج برازش داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های هم دمای جذب عناصر سنگین سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت در دو اندازه نانو و میکرو توسط مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر در جدول ۶ ارائه شده است. با توجه به ضرایب تبیین (R^2) به دست آمده از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، به نظر می‌رسد نتایج مدل لانگمویر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ بر داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد.

مقدار ثابت تعادل معادله لانگمویر (K_L) نشان می‌دهد که هر دو اندازه نانو و میکرو ذرات کانی پالیگورسکیت مورد استفاده در این پژوهش، دارای ظرفیت جذب بیشتری برای یون‌های سرب نسبت به مس در محلول‌های آبی است. سوکو و کالمب کیوویکز^۱ (۳۹) حذف مس و روی از محلول‌های آبی را توسط خاکستر آتشفشانی اصلاح شده با مواد شیمیایی مورد بررسی قرار داده و گزارش کردند که مدل هم‌دمای جذب لانگمویر در توصیف داده‌های آزمایشی ایشان، موفق‌تر عمل کرده است.

به علاوه یافته‌های این پژوهش، حاکی از آن است که حداکثر ظرفیت جذب (Q_{max}) محاسبه شده از ایزوترم لانگمویر در این پژوهش بسیار بالاتر از نتایج مشابه گزارش شده در پژوهش‌های دیگر است (جدول ۷). این تفاوت‌ها به علت منبع پالیگورسکیت مورد استفاده و به دلیل فرایند آماده‌سازی متفاوت آن از سایر مطالعات است؛ علاوه بر این، شرایط آزمایشگاهی مورد استفاده از جمله غلظت سرب و مس، ترکیب محلول زمینه و مقادیر pH، با سایر پژوهش‌ها متفاوت بوده است. نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که پالیگورسکیت مورد پژوهش دارای ظرفیت جذب بسیار بالایی است و برای حذف یون‌های سرب و مس از محلول‌های آبی بسیار مفید است.

بر روی نانو و میکروذرات کانی پالیگورسکیت خطی نیست و نشان می‌دهد که علاوه بر فرآیند پخشیدگی مکانیسم‌های دیگری نیز در جذب یون‌های مذکور بر روی جاذب‌های مورد پژوهش دخالت دارند (۵ و ۱۷). در این ارتباط، مرحله اول با شیب بیشتر را می‌توان به پخشیدگی، توده‌ای یون‌های فلزی از فاز محلول بر روی سطوح خارجی میکرو و نانوذرات کانی پالیگورسکیت، و مراحل دوم و سوم را که شیب کمتری دارند به انتقال یون‌های سرب و مس از لایه مرزی به سطح کانی و سپس انتقال تدریجی آن‌ها از سطح به فضاهای داخلی آن-ها نسبت داد.

همدماهای جذب سطحی

همان‌طور که در جدول ۵ آمده است، می‌توان مشاهده کرد که، مقدار ضریب توزیع سرب در هر دو اندازه نانو و میکروذرات کانی پالیگورسکیت، بیشتر از مقدار ضریب توزیع مس است که نشان دهنده میزان جذب بیشتر سرب بر روی فاز جامد نسبت به مس است.

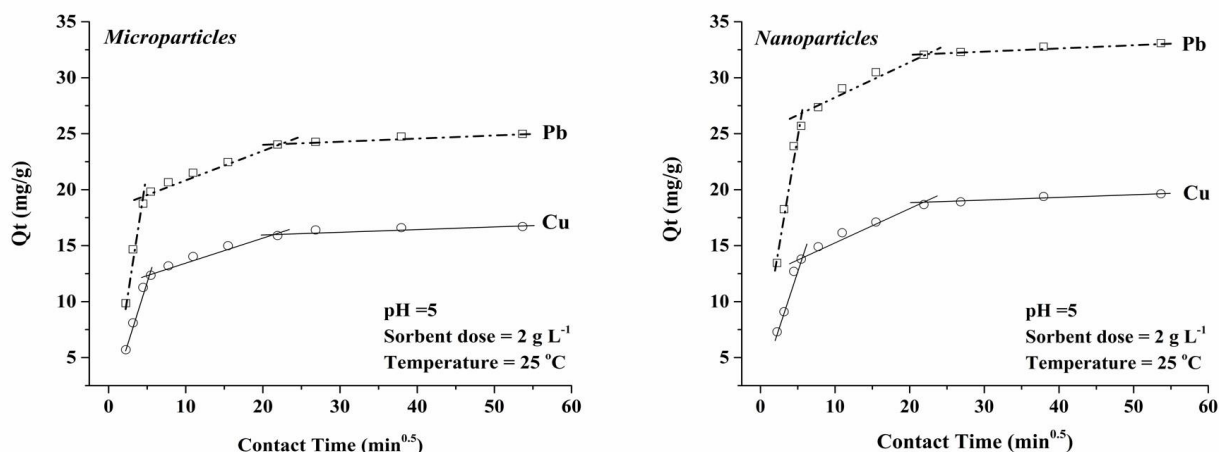
همچنین با توجه به جدول ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه محلول آلاینده میزان ضریب توزیع کاهش یافته است. فرآیند کاهش ضریب توزیع در تمامی غلظت‌ها و برای هر دو اندازه ذرات مورد پژوهش نیز وجود دارد. این نتایج نشان می‌دهند که هرچند که با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین، مقدار جذب سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت (Q) بیشتر شده است؛ اما از سوی دیگر با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین، غلظت جذب نشده یا اضافه شده به محلول (C) نیز افزایش می‌یابد؛ به بیان دیگر، با افزایش غلظت اولیه سرب و مس در محیط، مکان‌های تبادلی موجود در سطح کانی رسی به مرور توسط فلزات نامبرده اشباع شده و در نتیجه تمایل و توانایی کانی رسی برای جذب فلزات سنگین کاهش می‌یابد و در پی این حالت مقدار فلز موجود در فاز محلول افزایش می‌یابد، که این موضوع سبب کاهش ضریب توزیع می‌شود (۴۵ و ۲۸).

جدول (۳) شعاع اتمی، شعاع هیدراته و انرژی آبیوشی عناصر سرب و مس (سمنس، ۱۹۸۱)
 Table(3) Atomic and hydrated radius, and hydration energy of Pb and Cu (Semmens, 1981)

کاتیون (Cation)	شعاع اتمی (Atomic radius) (Å)	شعاع هیدراته (Hydrated radius) (Å)	انرژی آبیوشی (Hydration energy) (Kcal/gr ion)
سرب (Pb ²⁺)	1.32	4.01	-357.8
مس (Cu ²⁺)	0.82	4.19	-498.7

جدول (۴) پارامترهای سینتیکی جذب سرب و مس از محلول توسط نانو و میکرو ذرات پالیگورسکیت
 Table (4) The kinetic parameters of lead and copper adsorption onto micro and nanoparticles of palygorskite

مدل پخشیدگی درون ذره‌ای Intraparticle diffusion model			مدل سینتیکی مرتبه دوم کاذب Pseudo-second order kinetic model				مدل سینتیکی مرتبه اول کاذب Pseudo-first order kinetic model				مشاهده شده Measured		
R ²	C	k _i (mgg ⁻¹ min ^{0.5})	R ²	χ ²	H (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Qe' (mgg ⁻¹)	K ₂ (g.mgg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	χ ²	Qe' (mgg ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	راندمان حذف (%) Removal efficiency (%)	Qe (mgg ⁻¹)
میکرو ذرات - سرب (Microparticles-Pb)													
0.94	23.44	0.030	0.99	0.0001	1.6	25.0	0.0027	0.44	100.9	4.2	0.0009	33.3	25.0
میکرو ذرات - مس (Microparticles-Cu)													
0.72	15.65	0.021	0.99	0.0002	0.98	16.7	0.0035	0.34	59.7	3.1	0.0009	22.2	16.7
نانو ذرات - سرب (Nanoparticles-Pb)													
0.96	31.40	0.032	1.00	0.0016	2.4	33.3	0.0022	0.42	138.2	5.5	0.0009	44.1	33.1
نانو ذرات - مس (Nanoparticles-Pb)													
0.94	18.09	0.030	0.99	0.0007	0.97	19.7	0.0025	0.45	53.9	4.3	0.0009	26.1	19.6



شکل (۴) نمودار پخشیدگی درون ذره‌ای جذب عناصر سرب و روی بر روی نانوذرات و میکروذرات کانی پالیگورسکیت
 Figure (4) Intraparticle diffusion pattern of Pb and Cu sorption onto nano- and microparticles of palygorskite

جدول (۵) ضرایب توزیع (Kd) سرب و مس در محلول‌های آبی حاوی میکرو و نانوذرات کانی پالیگورسکیت
 Table (5) Distribution coefficients (Kd) of lead and copper in aqueous solutions containing micro- and nanoparticles of palygorskite

غلظت اولیه (Initial Concentration)						
(mg.l ⁻¹)						
50	100	50	100	50	100	50
Kd (l.g ⁻¹)	Mean of Kd (l.g ⁻¹)				Kd (l.g ⁻¹)	
نانوذرات - سرب (Nano Particles- Pb)						
7.2	1.4	7.2	1.4	7.2	1.4	7.2
نانوذرات - مس (Nano Particles- Cu)						
1.2	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2
میکرو ذرات - سرب (Micro Particles- Pb)						
2.2	0.8	2.2	0.8	2.2	0.8	2.2
میکرو ذرات - مس (Micro Particles- Cu)						
0.9	0.3	0.9	0.3	0.9	0.3	0.9

جدول (۶) نتایج برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب سرب و مس توسط نانو و میکرو ذرات پالیگورسکیت

Table (6) Results of fitting Langmuir and Freundlich models on lead and copper adsorption data by micro- and nanoparticles of palygorskite

فروندلیچ Freundlich			لانگمویر Langmuir		
R ²	K _f (L.g ⁻¹)	N	R ²	K _L (L.g ⁻¹)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)
نانوذرات - سرب (Nanoparticles- Pb)					
0.944	51.62	9.911	0.999	0.193	28.9
نانوذرات - مس (Nanoparticles- Cu)					
0.853	38.94	7.63	0.999	0.126	18.35
میکرو ذرات - سرب (Microparticles- Pb)					
0.980	56.80	5.66	0.998	0.062	19.12
میکرو ذرات - مس (Microparticles- Cu)					
0.952	41.97	5.12	0.999	0.053	12.77

جدول (7) مقایسه حداکثر ظرفیت جذب سرب و مس (میلی گرم در گرم) در پژوهش حاضر با سایر مطالعات
 Table(6) Comparison of maximum adsorption of Pb and Cu (mg/g) in this study with those in other studies

منبع Reference	ظرفیت جذب مس maximum adsorption of Cu	ظرفیت جذب سرب maximum adsorption of Pb	نام جاذب
(Current پژوهش حاضر study)	18.34	28.90	نانوذرات پالیگورسکیت Palygorskite nanoparticles
(Current پژوهش حاضر study)	12.77	19.12	میکروذرات پالیگورسکیت Palygorskite microparticles
(19)	-	15.79	زئولیت طبیعی ترکیه Turkish natural zeolite
(18)	-	4	کائولینیت Kaolinite
(44)	-	6.3	مونتموریلونیت Montmorillonite
(33)	3.8	6	کلینوپتیلولیت Clinoptilolite

و مس توسط هر دو اندازه ذرات کانی تخمین‌های بهتر و قابل قبول‌تری را ارائه می‌دهد. با توجه به ضرایب تبیین (R^2) به دست آمده از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، به نظر می‌رسد نتایج مدل لانگمویر، برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ بر داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد. در کل به نظر می‌رسد ظرفیت جذب سرب از محلول آبی توسط نانوذرات پالیگورسکیت نسبت به مس بیشتر است و استفاده از این کانی راهی مناسب، قابل اجرا و بهداشتی از نظر زیست محیطی برای حذف سرب و مس از محیط‌های محلول می‌باشد.

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی از این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که جذب سرب و مس توسط نانو و میکرو ذرات کانی پالیگورسکیت تابع مدت زمان تماس و اندازه جاذب است. با افزایش زمان تماس و کاهش اندازه ذرات از میکرو به نانو، جذب عناصر سنگین سرب و مس افزایش یافته است؛ همچنین در ارزیابی دو مدل سینتیکی درجه اول، درجه دوم کاذب و پخشیدگی درون ذره‌ای جهت توصیف فرآیند جذب سرب و مس توسط کانی پالیگورسکیت؛ به نظر می‌رسد مدل درجه دوم در توصیف فرآیند جذب سرب

منابع

1. Barakat, M. 2010. New trend in removing heavy metals from industrial waste water. Arabian Journal of Chemistry, 4: 361-377.
2. Basaran, N. and Undeger, U. 2000. Effects of lead on immune parameters in occupationally exposed workers. American Journal Medicine, 38(3): 349-354.
3. Bektas, N., Agim, B. A., Kara, S. 2004. Kinetic and equilibrium studies removing lead ions from aqueous solutions by natural Sepiolite. Journal of Hazardous Materials, 131

- (12): 115-122.
4. Bhattacharyya, K. G. and Gupta, S. S. 2006. Kaolinite, montmorillonite, and the modified derivatives as adsorbent for removal of Cd (II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 50:388-397.
 5. Boparai, H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 458–465
 6. Dizaji, R. Bakhtiari, a., Miandar, M., C. And Khansari, M., AH. 2003 Relationship between hypertension and blood lead levels. *Zanjan Medical Sciences Journal*, 45: 31-35.
 7. Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 309-314.
 8. Franosh, M., Malik, M., Ghorbani, R., Leader, M. And Safai, z. 2004. Evaluation of lead contamination and its related factors in children aged 6-11 years. *Journal of Semnan University of Medical Sciences*, 3 (4): 182-189.
 9. Galehdar, M., and Younesi, H. 2009. Bioaccumulation of heavy metals (cadmium, nickel and cobalt) by *Saccaromyces cerevisia* fixed yeast in a compact column. Master's thesis, Faculty of Marine and Environmental Sciences, Tarbiat Modarres University.
 10. Goswami, L., Kim, K. H., Deep, A., Das, P., Bhattacharya, S. S., Kumar, S., and Adedeji, A. 2017. Engineered nano particles: Nature, behavior, and effect on the environment. *Journal of Environmental Management*. 196: 297-315.
 11. Guo, G., L., Zhou, Q., X., Koval, P., V., and Belogolova, G., A. 2006. Speciation distribution of Pb and Cu in contaminated phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. *Australian Journal Research*, 44:135-142.
 12. Ho, Y. S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Journal of Environmental Science Part B*, 76: 183-191.
 13. Ho, Y., S. McKay, G. 1999. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, *Journal of Environmental Sciences and Health*. 34: 1179-1204.
 14. Hojati, S., and Khademi, H. 2013. Cadmium sorption from aqueous on to Iranian sepiolite: Kinetics and isotherms. *Journal of Central South University of Technology*, 20: 3627-3632.
 15. Hojati, S., Khademi, H. & Faz Cano, A., 2010- Palygorskite formation under the influence of saline and alkaline groundwater in central Iranian soils. *Soil Science*, 175: 303-312.
 16. Hojati, S., Khademi, H. 2014. Physicochemical and Mineralogical Characteristics of Sepiolite Deposits of Northeastern Iran. *Journal of Earth Sciences*, 23 (90): 174-165.

17. Hojati, S., and Landi, A., 2015. Kinetics and thermodynamics of zinc removal from a metal-plating wastewater by adsorption onto an Iranian sepiolite. *International Journal of Environmental Sciences and Technology*, 12: 203-210.
18. Khodaverdilo, H., and Hamze-Nejad, Taqlid Abadi, R. 2011. Lead absorption and desorption and the effect of alternating drying on the distribution of metal in two soils with different characteristics. *Journal of Water and Soil Science*, 21 (1): 149-163.
19. Lagergren, S. 1898. Zur theorie der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe. *Kngliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, 24: 1-39.
20. Lalhurai luanga, H., Jayaram, K., Prasad, MNV., Jumar, K., K. 2010. Lead (II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* Roxburg (bamboo)-A comparative study. *Journal of Hazardous Material*, 175 (1-3): 311-318.
21. Mahmoud, A. Ibrahim, F. Shaban, S. Youssef, N. 2014. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods, *Egyptian Journal of Petroleum* .1-9.
22. Mohammadnia, M. Naghizadeh, A. 2016. Surveying of kinetics, thermodynamic, and isotherm processes of fluoride removal from aqueous solutions using graphene oxide nano particles. *Journal of Birjand University of Medical Sciences*, 23 (1): 29-43.
23. Naseri Bahabadi, F., Farpour, M.H., Hejazi Mehrizi, M. 2017. Removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solutions using natural and Fe modified sepiolite, zeolite and palygorskite clay minerals. *Water Science and Technology*, 75(2): 340-349.
24. Nezamzadeh-Ejhieh, A., R., Kabiri-Samani, M. 2013. Effective removal of Ni (II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *Hazardous Material*, 260: 339-349.
25. Potgieter, J., H., Potgieter-Vermaak, S., S., Kalibantonga, P., D. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, 19: 463-470.
26. Rajabi, B., Khodaverdilo, H., Samadi, A. And Sedghiani, m. 1387. Lead absorption and desorption in some West Azarbaijan calcareous soils. *Water and Soil Journal (Science and Technology of Agriculture)*, 25 (6): 1287-1298.
27. Rajabzadeh, A., Heydari, Z., Mahmoudnezhad Sagheb, H., Nouri Moghi, M., Moradi, and Hosseini panah, M. 2004. A Survey on the Effect of Chronic Poisoning with Lead on Ultrastructure Changes in the Cytoplasmic Neutrophilous Sperm of the Mouse Embryo. *Zanjan Journal of Medical Sciences and Health Services*, 45: 21-26.
28. Rasouli, M. Yaghobi, N. Allahgholipour, F. Atashi, H. 2012. Para-xylene adsorption separation process using nano-zeolite Ba-X. *Journal of Chemical Engineering Research and Design* 92(6):1192-1199.
29. Ridvan, S., Birlik, E., Denizli, A., and Ersoz, A. 2006. Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectites. *Applied Clay Science*, 31: 298-305.

30. Saha, U.K., Taniguchi, T. and Sakurai, K. 2002. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc and lead on Hydroaluminium and Hydroalumosilicate Montmorillonite complex. *Journal of Soil Science*, 66: 117-128.
31. Sekhon, B., S. 2010. Food nano technology an overview. *Nano technology, Science and Application*, 3: 1-15.
32. Sekhon, B., S. 2014. Nano technology in agrifood production: an overview. *Nano technology, Science and Application*, 7: 31-53.
33. Sharifipour, F. Hojati, S. Landi, A. Faz Cano, A. 2014. Removal of Lead from Aqueous Solutions Using Iranian Natural Sepiolite: Effects of Contact Time, Temperature, pH, Dose and Heat-Pretreatment. *Irrigation Science and Engineering (Journal of Agriculture)*, Vol. 38. No. 1. Pp: 135-147.
34. Sharifipour, F., Hojati, S., Landi, A., and Faz Cano, A. 2015. Kinetics and thermodynamics of Lead adsorption from aqueous solution onto Iranian Sepiolite and Zeolite. *International Journal of Environmental Research*, 9 (3): 1001-1010.
35. Sharma, Y., C. Thermodynamics of removal of Cd by adsorption on an indigenous clay, *Journal of Chem. Eng.* 145: 64-68.
36. Sheikhsosseini, A., Shariatmadari, H. and Shivani, M. 2013. Competitive adsorption nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*, 192: 249-253.
37. Shirvani, M., Shariatmadari, H. and Kalbasi, M. 2007. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science*, 37: 175-184
38. Singer, A. 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals. In: Dixon, J., B. and Weeds, S., B. (Eds). *Minerals in soil Environments*. 2nd Ed. SSSA Book Series No1, I. SSSA, Madison, WI, PP: 829-872.
39. Sočo, E., Kalembkiewicz, J. 2015. Removal of Copper (II) and Zinc (II) Ions from Aqueous Solution by Chemical Treatment of Coal Fly Ash. *Journal of Croatica Chemica* 88(3), 267-279.
40. Solgi, A. Esmaili Sari, A. Riahi Bakhtiari, A. Hadipour, M. 2016. Soil Pollution to Arsenic in Urban Areas: Case Study of Arak City. *Journal of Health and Environment, Quarterly Journal of Environmental Health Research*, Vol. 8, No. 1, Spring 94, pp. 1-10.
41. Solhi, M. 2005. Plants for contaminating soils with lead and zinc elements and using zinc radioisotope to study zinc behavior on soil and plant. Ph.D., Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology.
42. Sparks, D. I. 2005. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Pres San Diego, California.
43. Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E., McGrath, S.P. 2001. Leaching of heavy metals from

- contaminated soils using EDTA. *Journal of Environmental Pollution*. 113: 111-120.
44. Thomas, G. W. 1982. Exchangable cations. In: Page, A. L. et al. (EDs). *Methods of Soil Analysis*. ASA-SSA, Madison, WI, PP: 159-164.
 45. Turan, M., Mart, U., Yuksel, B., Sabri, C., M. 2005. Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite. *Chemosphere*, 60: 1487-1492.
 46. Wu, P. Wu, W. Li, S. Nengwuzhu, N. X. Li, P. Wu, J. Yang, C. Dand, Z. 2009. Removal of Cd from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*. 169: 824-830.
 47. Vega, F.A. Covelo, E.F. and Andrade, M.L. 2006. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298: 582-592.