

## بررسی آزمایش گاهی و عددی قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب توسط

### نانورس کلوزایت $\text{Na}^+$

محمد امیری<sup>۱\*</sup>

[amirii@chmail.ir](mailto:amirii@chmail.ir)

مرتضی دیرانلو<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۲۵

#### چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر در موضوع اندرکنش خاک و آلودگی تحقیقات وسیعی صورت گرفته، اما در زمینه فرایند اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین و نانورس‌ها تحقیقات قابل توجهی انجام نشده است. آلاینده فلز سنگین سرب، به‌عنوان یکی از آلاینده‌های فلز سنگین متداول در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی شناخته شده است. از سوی دیگر هر چند برای قابلیت نگهداری آلاینده‌های فلزی توسط خاک از سوی پژوهش‌گران معادلاتی ارائه شده است، اما در زمینه قابلیت نگهداری، نانورس‌ها و همچنین تأثیر حضور کربنات بر معادلات قابلیت نگهداری مطالعه‌ای صورت نگرفته است. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی نانورس‌ها و نانورس‌های اصلاح شده با کربنات از نظر قابلیت جذب آلاینده فلز سنگین سرب و ارائه معادلاتی برای قابلیت نگهداری آلاینده‌ها بوده است. روش بررسی: برای دستیابی به هدف مذکور، با انجام یک‌سری آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی، ساز و کار نگهداری آلاینده فلز سرب توسط بررسی تغییرات pH، قابلیت نگهداری آلاینده و ارزیابی پراش اشعه ایکس (XRD) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. همچنین با ارائه یک سری معادلات خطی و غیر خطی به بررسی قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب توسط نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  با تغییر pH محیط و نیز تغییر میزان کربنات نمونه پرداخته شده است. یافته‌ها: نتایج تحقیق حاضر بیان‌گر آن است که میزان کربنات یک عامل تأثیرگذار بر قابلیت نگهداری است و این پارامتر باید در معادلات عددی ظاهر شود. همچنین حضور پارامتر تغییر pH در معادلات موجب افزایش ضریب هم‌بستگی در معادلات ارائه شده می‌شود. بحث و نتیجه‌گیری: معادلات عددی ارائه شده می‌توانند جایگزین مناسبی برای روش‌های آزمایشگاهی باشند و در طراحی مراکز دفن زباله مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: نانورس، معادلات قابلیت نگهداری، کربنات، فلز سنگین سرب.

۱- استادیار گروه عمران، دانشگاه هرمزگان، دانشکده مهندسی، دپارتمان مهندسی عمران، بندرعباس<sup>۳</sup> (مسئول مکاتبات).

۲- مربی گروه عمران، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، دپارتمان مهندسی عمران، اسفراین.

## **Laboratory and Numerical Study into Retention of the Heavy Metal Pollutant Lead by Nanoclay Cloisite Na<sup>+</sup>**

**Mohammad Amiri<sup>1\*</sup>**

[amiri@chmail.ir](mailto:amiri@chmail.ir)

**Morteza Deiranlou<sup>2</sup>**

Admission Date: February 28, 2016

Date Received: December 16, 2015

### **Abstract**

**Background and Objective:** In spite of the numerous studies published on soil-pollutant interaction in recent years, no considerable research has been conducted on the interaction between heavy metal pollutants and nanoclays. Lead is a common heavy metal pollutant in geotechnical and environmental projects. Moreover, although researchers have introduced equations for retention of metal pollutants in soils, no research has been conducted on heavy metal retention capability of nanoclays and the effect of carbonate on equations related to retention capability. Therefore, this study intended to examine the geotechnical-environmental behavior of nanoclays and carbonate-modified nanoclays in terms of capability to adsorb the heavy metal pollutant lead and to propose equations for pollutant retention by nanoclays.

**Method:** To achieve this objective a series of environmental and geotechnical experiments were conducted to analyze the mechanism of retaining the heavy metal pollutant lead by examining pH variations, capability of pollutant retention, and through evaluating X-ray diffraction (XRD). Moreover, a series of linear and non-linear equations was used to study the capability of nanoclay Cloisite Na<sup>+</sup> in retaining the heavy metal pollutant lead at various ambient pH values and different carbonate contents of the specimens.

**Findings:** Results showed that carbonate content was an effective factor in pollutant retention and had to be included in the numerical equations. Inclusion of the pH variation parameter in the equations increased the correlation coefficient in the proposed equations.

**Discussion and Conclusion:** The proposed numerical equations can be a proper substitute for laboratory methods, and also can be used in designing landfill sites.

**Keywords:** Nano Clay, Numerical Equations, Carbonate, Heavy Metal lead.

---

1- Assistant Professor, Faculty of Engineering, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran\*(Corresponding Author).

2- Instructor, Faculty Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

## مقدمه

خاک‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی به‌طور پیوسته حاصل از مولفه‌های فلز سنگین آزاد شده توسط منابع مختلف هم‌چون فرآیندهای صنعتی و فعالیت‌های استخراج معادن آلوده می‌شوند (۱). محافظت و ترمیم خاک‌ها و آب‌های آلوده شده با فلزات سنگین یک امر ضروری است. از این‌رو نیاز به تولید و توسعه جاذب‌ها برای جذب آلاینده‌های فلز سنگین ضروری است (۲).

از سوی دیگر نانومواد، یک حرکت جدید را در سیستم تولید مواد ایجاد نموده است (۳). پتانسیل نانومواد، فقط یک بخش از علم فن آوری نانومواد است که نتایج و پی آمدهای مفیدی داشته که برخی از آن‌ها به شرح ذیل است (۳): (۱) کمک به راه حل‌های مسایل زیست محیطی، (۲) تولید مواد و محصولات با خواص جدید، (۳) بهبود فن‌آوری‌های موجود و توسعه مواد کاربردی، (۴) بهینه‌سازی شرایط اولیه برای کاربردهای عملی. در حقیقت کاربرد فناوری نانو از کاربرد عناصر پایه نشأت می‌گیرد. هر کدام از این عناصر پایه، ویژگی‌های خاصی دارند که استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف، موجب ایجاد خواص جالبی می‌شود. منظور از یک ماده نانو ساختار یا یک بدنه نانو ساختار، جامدی است که در آن انتظام اتمی، اندازه کریستال‌های تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی در سراسر بدنه در مقیاس چند نانومتری گسترده شده باشد. از جمله کاربردهای نانوذرات می‌توان به تجزیه و جذب آلاینده‌های محیط زیست اشاره کرد (۲-۳).

فلزات سنگین مهم‌ترین آلاینده‌های تهدید آمیز برای سلامتی جوامع انسانی و اکوسیستم طبیعی هستند. آلاینده‌های فلزی یک مسئله پایدار در خاک‌های آلوده هستند. عموماً مهم‌ترین آلاینده‌های فلزی موجود در طبیعت، کادمیوم، سرب، نیکل، روی و جیوه است (۲ و ۴-۷). بین فلزات سنگین، سرب به‌عنوان یکی از خطرناک‌ترین و شایع‌ترین آلاینده‌های محیط زیست شناخته شده است (۴). فلزات سنگین در بسیاری موارد در خاک‌های رسی با چندین مکانیسم از قبیل فاز تبادلی، کربنات، هیدروکسیدها و نیز مواد آلی نگه‌داشته می‌شوند. نگه‌داشت یون‌های فلزی سنگین در هر فاز به pH محلول خاک، اجزای

خاک و نوع فلز سنگین بستگی دارد (۵). مجموعاً در میان همه مکانیسم‌های مختلف موجود در نگه‌داشت آلودگی، کربنات‌ها نقش اصلی را ایفا می‌کنند (۸). معمولاً در pH‌های بزرگ‌تر از ۵، فاز کربناتی بر روند نگه‌داشت آلودگی تأثیر ویژه‌ای می‌گذارد (۸). هم‌زمان با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین، pH سیستم کاهش می‌یابد. به عبارتی حضور فلزات سنگین به دو دلیل pH سیستم را کاهش می‌دهد: (۱) آزادسازی یون  $H^+$  به دلیل جذب یون‌های فلزی و (۲) هنگامی که آلودگی فلزی در آب حل می‌شود، یون هیدراته تولید و به دلیل پدیده هیدرولیز فلزات، محلول اسیدی شده و pH سیستم آب-خاک کاهش می‌یابد (۵).

روش‌های متفاوتی برای رفع آلودگی از خاک‌ها و آب‌های آلوده با فلزات سنگین در پژوهش‌های مختلف ارائه شده است. در کنار هزینه‌ها، غلظت یون‌های فلزی، pH و قدرت یونی و حالت یون‌ها (حل شده یا معلق) عوامل تأثیرگذار بر تعیین روش اصلاح هستند (۹). رویکردهای اصلی برای رفع آلاینده‌های فلزی شامل جداسازی، عدم انتقال، کاهش سمیت، جداسازی فیزیکی و استخراج (خارج کردن) آلاینده از خاک است (۲، ۱۰). برای عدم انتقال و جداسازی اجزای فلزی با روش جذب از کانی‌های رسی به خاطر سطح مخصوص زیاد، ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و ظرفیت بالای جذب سطحی استفاده می‌شود که در مطالعات گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است (۱۱-۱۵).

فرایند جذب سطحی یکی از روش‌های مناسب جهت حذف آلاینده‌های فلزات سنگین از خاک و آب است، زیرا بسیار اقتصادی، ساده، تطبیق‌پذیر و موثر است. به‌علاوه جذب دارای مزایایی به شرح ذیل است: (۱) در غلظت‌های مختلف دارای کاربری مناسب است، (۲) امکان استفاده مجدد و احیای خاک وجود دارد، (۳) هزینه کاربری پایین، (۴) تولید لجن با حجم کم صورت می‌گیرد و (۵) کاربرد و اپراتوری آن ساده است (۶).

از دیدگاه ژئوتکنیک زیست محیطی، کانی رسی مونت‌موریلونیت از مهم‌ترین کانی‌های رسی است. مونت‌موریلونیت یک کانی رسی با خواص جان‌شینی ایزومرفیک ذاتی است. با استفاده از

ژئوتکنیک زیست محیطی نانورس مورد مطالعه در این پژوهش ارایه شده است. تعیین قطر محدوده ذرات نمونه از طریق آزمایش PSA با استفاده از اشعه لیزر نئون هلیم با قدرت ۶۳۲،۸ نانومتر و با سیستم تر با استفاده از دستگاه PSA ساخت شرکت فریج<sup>۱</sup> کشور آلمان مورد اندازه گیری قرار گرفته است که نتایج آن در نمودار (۱) و جدول (۲) ارایه شده است. شایان ذکر است که محاسبه قطر ذرات بر اساس تئوری فران حوفمن<sup>۲</sup> صورت گرفته است. نانورس مصرفی توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Siemens-Diffract meter D8 Advance مورد آنالیز قرار گرفته است و نتایج آن در شکل (۲) نمایش داده شده است. پیک اصلی مونتموریلونیت با شدت ۱۹۰۰ Cps در  $d_{001}=12/008 \text{ \AA}$  و قله دیگر کانی مونتموریلونیت در  $d_{001}=3/13 \text{ \AA}$  مشاهده می شود. بر اساس نتایج منحنی پراش اشعه ایکس نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  به طور کامل از کانی مونتموریلونیت تشکیل شده است.

مواد اصلاح کننده آلی، می توان در خواص مهندسی مونتموریلونیت تغییرات اساسی ایجاد نمود. در حقیقت خواص مونتموریلونیت اصلاح شده مربوط به ترکیب شیمیایی مواد اصلاح کننده و پارامترهای ساختاری آن است. جذب ماده ای با سطح فعال در کانی های مختلف رس موجب تغییر خواص سطح، هم چون فولوکوله شدن، تراکم و کاهش تورم می شود (۱۶-۱۸). از سوی، کانی های کربنات موجود در خاک، به صورت ذرات ریز، در میان پولک های رسی و یا با پوشش دادن سطوح در خاک وجود دارند. کانی های کربناتی نقش مهمی در روند جذب و نگهداری فلزات سنگین ایفا می کنند (۵). در سال های اخیر در موضوع اندرکنش خاک و آلودگی مطالعات زیادی صورت گرفته است، لیکن در زمینه فرایند اندرکنش آلاینده های فلز سنگین و نانورس ها تحقیقات قابل توجهی انجام نشده است. هم چنین مرور مطالعات انجام شده نشان می دهد که در تحقیقات قبلی در زمینه قابلیت نگهداری نانورس ها و هم چنین تأثیر حضور کربنات بر معادلات قابلیت نگهداری توجه ویژه ای معطوف نشده است. بر این اساس، هدف این تحقیق مطالعه رفتار ژئوتکنیک زیست محیطی نانورس ها و نانورس های اصلاح شده با کربنات از نظر قابلیت جذب آلاینده های فلز سنگین سرب و ارایه معادلاتی برای نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در غلظت های مختلف با در نظر گرفتن پارامترهای pH سوسپانسیون و میزان کربنات نمونه است.

### مواد و روش ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش های رفتاری از نانورس صنعتی کلوزایت  $\text{Na}^+$  استفاده شده است. هدف از این انتخاب تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست محیطی و قابلیت جذب و نگهداری آلاینده سرب در این نوع نانورس بوده است. این نانورس با نام تجاری "کلوزایت" شناخته شده و از شرکت "تولید رس جنوب آمریکا" تهیه شده است.

بخش اعظم آزمایش های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش های ژئوتکنیک زیست محیطی دانشگاه مک گیل کانادا صورت گرفته است (۱۹-۲۰). در جدول (۱) برخی مشخصات ژئوتکنیکی و

1- Frich

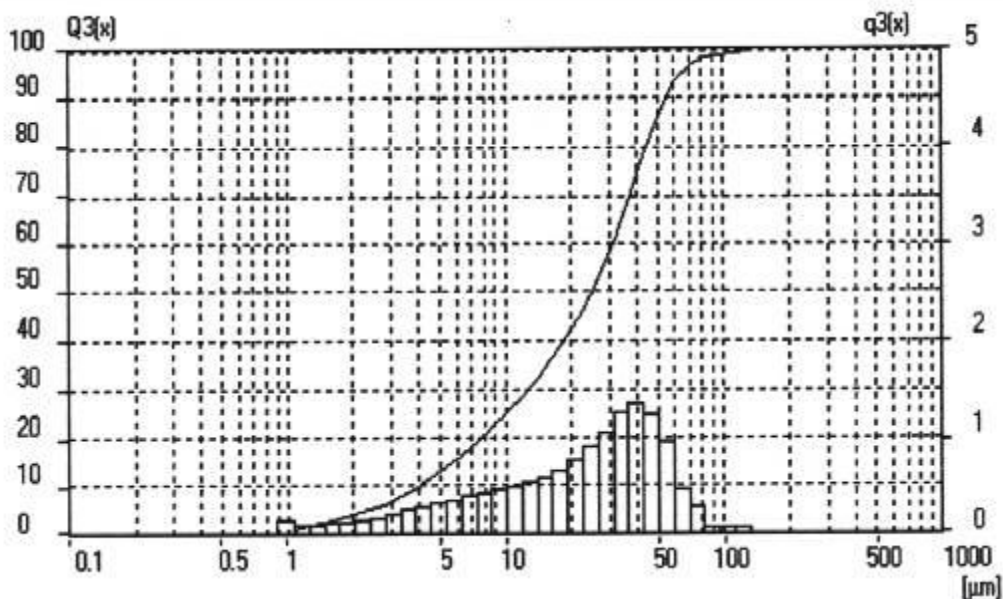
2- Fran Hofman

جدول ۱- مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ Table 1. Some of geotechnical and geo-environmental properties of nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$ 

مرجع اندازه گیری	نانورس کلوزایت $\text{Na}^+$	خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی
ASTM, D4972 - (۱۵)	۱۰/۳	pH (آب: خاک؛ ۱:۱۰)
(۱۷)	۰±۰/۰	درصد کربنات
(۱۸)	۵۲۴±۵/۰	مساحت سطح مخصوص ( $\text{m}^2/\text{kg} \cdot 10^{-3}$ )
(۱۹)	۵۱/۱۶	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol / kg soil)
ASTM, D854 - (۱۵)	۲/۸۶	چگالی ویژه ( $G_s$ )
(۱۵)	شیری	رنگ
ASTM, D3282 - (۱۵)	CH	طبقه بندی
ASTM, D3282 - (۱۵)	مونت موریلونیت	ترکیب کانی های تشکیل دهنده نمونه

لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آن گاه پس از نگهداری نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت سه ساعت هم زده شد. نمونه ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، شرایط تعادل در سیستم خاک-الکترولیت کاملاً صورت گیرد. پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شده و سپس غلظت یون سرب در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل GBC 932 AB Plus آنالیز شده است و مقادیر pH سوسپانسیون خاک-الکترولیت نیز برای کلیه نمونه ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل HANNA-Hi 9321 تعیین و گزارش شده است.

به منظور بررسی اندرکنش نمونه نانورس با آلاینده فلز سنگین سرب، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد. به این منظور با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین، قابلیت نگهداری فلز سنگین در نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت. به منظور انجام این آزمایش ها، در ابتدا محلول ها شامل نیترات سرب  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  در غلظت های ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتر ریخته شد. در نمونه های غنی شده، کربنات به صورت خشک با نسبت وزنی ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ به نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  افزوده شده است. سپس ۵۰ میلی لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت سه ساعت توسط

نمودار ۱- منحنی دانه بندی نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ Diagram 1. Grading curve of nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$ جدول ۲- تعیین قطر ذرات نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  و معادله خط مماس بر منحنیTable 2. Determination of grainsize for nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$  and equation of line tangent to curve

قطر ذرات					
	$\leq 10\%$	$\leq 30\%$	$\leq 50\%$	$\leq 70\%$	$\leq 90\%$
Cloisite@ $\text{Na}^+$	$3/87 \mu\text{m}$	$9/47 \mu\text{m}$	$13/90 \mu\text{m}$	$19/00 \mu\text{m}$	$27/46 \mu\text{m}$

محاسبه شده است.

$$C (\text{cmol} / \text{kg soil}) = \frac{C (\text{cmol} / \text{L}) * V_e (l)}{M_s (\text{kg})} \quad (1)$$

در این رابطه:

C: غلظت فلز سنگین جذب شده در خاک است که از تفاوت

غلظت فلز سنگین موجود در فاز مایع و غلظت فلز سنگین

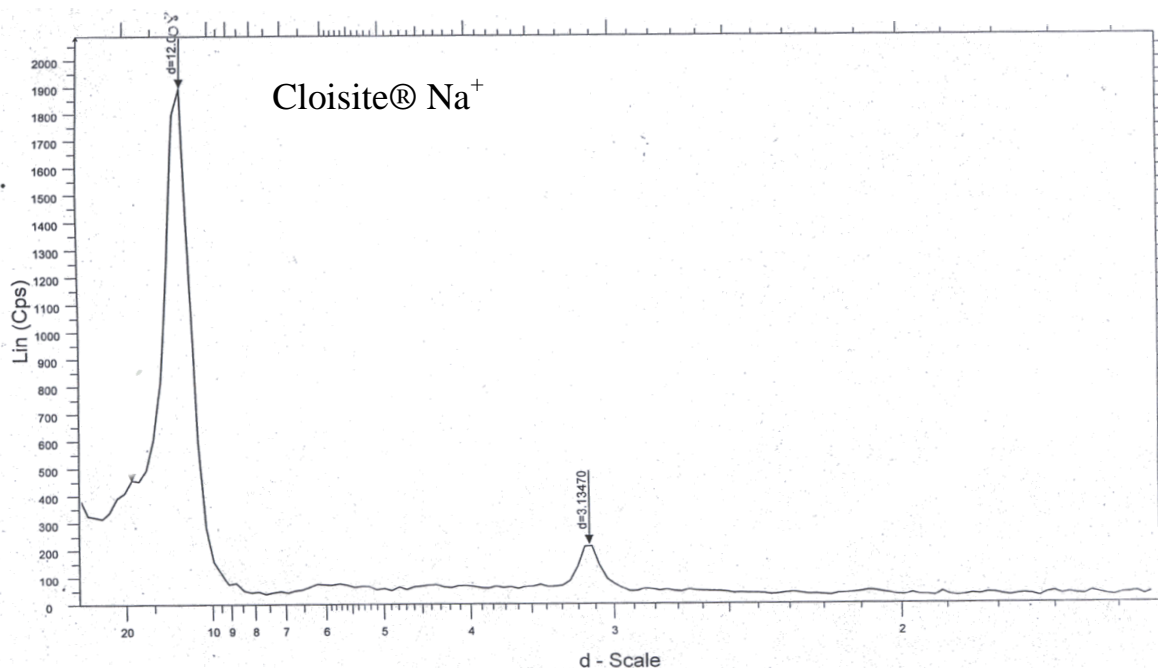
موجود در الکترولیت به دست آمده است.

$V_e$ : حجم الکترولیت اضافه شده به خاک است (در این پژوهش

۵۰ میلی لیتر).

$M_s$ : وزن خاک خشک در معرض آلودگی (۱ گرم)

به منظور بررسی وضعیت اندرکنش نانورسها به صورت خالص و غنی شده با درصدهای مختلف کربنات با فلز سنگین سرب و رفتار جذب و نگهداری آن یک سری آزمایشهای جذب به روش تعادل سوسپانسیون خاک- الکترولیت، انجام گرفته است. در این آزمایشها ابتدا نمونههای نانورس با نسبتهای وزنی ۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۸٪ کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) به صورت خشک تهیه شده است، سپس نمونهها به نسبت ۱ به ۵۰ (خاک-محلول)، در معرض الکترولیت شامل محلول نیترات سرب در غلظتهای ۰.۵، ۱.۰، ۲.۵، ۵.۰، ۱۰.۰ و ۲۵.۰  $\text{cmol/kg-soil}$  قرار گرفتهاند. پس از طی مراحل تهیه نمونهها مقدار فلز سنگین نگهداری شده در خاک از تفاضل مقدار فلز سنگین موجود در فاز مایع و غلظت فلز سنگین موجود در محلول الکترولیت اولیه به دست آمده است. این مقدار به صورت کمیت مقدار جذب شده در هر کیلوگرم خاک با واحد  $\text{cmol/kg-soil}$  بر اساس رابطه (۱)

نمودار ۲- منحنی پراش اشعه ایکس نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ Diagram 2. XRD pattern of nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$  sample

### بحث و بررسی نتایج آزمایشگاهی

سنگین سرب موجود در الکترولیت جذب و نگهداری می‌شود. با افزایش ۲٪ کربنات به کلوزایت  $\text{Na}^+$  میزان فلز سنگین سرب نگهداری شده در غلظت‌های  $100 \text{ cmol/kg-soil}$  و  $250 \text{ cmol/kg-soil}$  به ترتیب ۹/۴ و ۱۰/۳ درصد افزایش یافته است. به بیان دیگر افزایش ۲٪ کربنات در غلظت  $250 \text{ cmol/kg-soil}$  موجب افزایش  $8 \text{ cmol/kg-soil}$  نگه‌داری فلز سنگین توسط نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  شده است.

با افزایش ۴٪ کربنات میزان جذب و نگهداری فلز سنگین سرب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. بر اساس مطالب ارایه شده میزان نگهداری فلز سنگین سرب در غلظت  $100 \text{ cmol/kg-soil}$  و  $250 \text{ cmol/kg-soil}$  به ترتیب نسبت به کلوزایت  $\text{Na}^+$  خالص ۳۸٪ و ۳۳٪ افزایش جذب را نشان می‌دهد. غنی‌سازی کلوزایت  $\text{Na}^+$  با ۸٪ کربنات موجب افزایش قابل توجه میزان جذب و نگهداری فلز سنگین سرب می‌شود. افزایش ۷۰٪ و ۹۰٪ میزان نگهداری در غلظت‌های  $100$  و  $250 \text{ cmol/kg-soil}$  تاثیر حضور کربنات را در نگهداری فلز سنگین سرب به وضوح نمایان می‌سازد. به عبارتی این موضوع تاثیر کربنات را در فرایند نگهداری فلز سنگین نسبت به ظرفیت

خصوصیات جذب و نگهداری نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  خالص و نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  اصلاح شده با درصد‌های متفاوت (۲٪، ۴٪ و ۸٪) کربنات کلسیم در اندرکنش با آلاینده فلز سنگین سرب در نمودار (۳) نشان داده شده است. بر اساس نتایج آزمایش‌های صورت گرفته، قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  حاوی ۸٪ کربنات بیش از دیگر نمونه‌ها است. همچنین بر اساس نتایج آزمایش‌های صورت گرفته کلوزایت  $\text{Na}^+$  به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و سطح ویژه بالا دارای قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین زیادی است، به نحوی که در غلظت‌های کم‌تر از  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  تقریباً تمامی فلز سنگین سرب موجود در الکترولیت جذب و نگهداری و در غلظت  $100 \text{ cmol/kg-soil}$  حدود ۵۷٪ آلاینده فلز سنگین سرب توسط نمونه نگهداری می‌شود.

در نمودار (۳) میزان جذب فلز سنگین سرب توسط نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  غنی شده با درصد‌های متفاوت (۲٪، ۴٪ و ۸٪) کربنات کلسیم نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه‌های حاوی ۲٪، ۴٪ و ۸٪ کربنات در غلظت‌های کم‌تر از  $50 \text{ cmol/kg-soil}$  تقریباً تمامی فلز

افت شدیدتری می‌شود، این در حالی است که در نمونه حاوی کربنات ابتدا فاز رسوب کربناتی در فرایند نگهداری آلاینده فعال شده و افت pH سوسپانسیون شدید نیست. به عبارت دیگر می‌توان بر اساس نظرات پژوهش‌گران، که اعتقاد دارند در pH های بزرگ‌تر از ۵/۲ رسوب کربناتی برای آلاینده فلز سنگین سرب تشکیل می‌شود (۲۲)، که تا این pH، قابلیت نگهداری تمام آلاینده وجود دارد و فاز کربناتی نقش اصلی را در فرایند نگهداری ایفا کرده است، هرچند که فاز تبادل کاتیون‌ها را نیز نباید فراموش کرد.

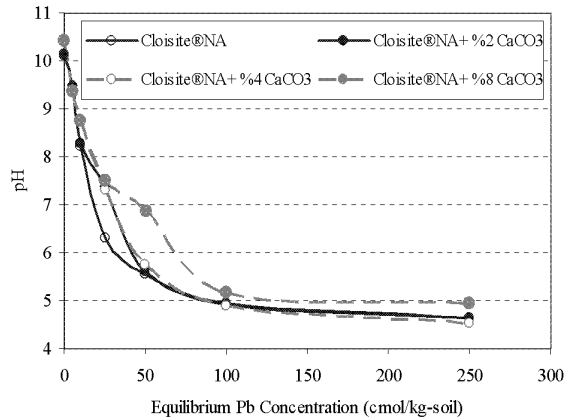
با افزایش ۰/۴٪ کربنات نیز فرایند افزایش pH به همراه افزایش درصد جذب مشاهده می‌شود. با افزایش ۰/۸٪ کربنات به نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  نکته حائز اهمیتی به دست می‌آید که با نتایج پژوهش‌گران هماهنگی کامل دارد (۲۲)، یعنی هر چه قدر درصد کربنات افزایش یابد، اما pH خاک در حضور آلاینده فلز سنگین سرب در  $\text{pH} = 5/2$  دچار افت نسبتاً شدید می‌شود. به عبارتی فرایند رسوب فلز سنگین سرب با کربنات تنها در pH های بالای ۵/۲ تشکیل می‌شود، در حقیقت حضور کربنات موجب عدم افت pH محیط به زیر ۵/۲ می‌شود، اما باید به این نکته نیز توجه کرد که هر چه درصد کربنات بیش تر شود، میزان قابلیت نگهداری افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۵/۲، با توجه به منحنی‌های ارایه شده در نمودارهای (۴) و (۵) مشاهده می‌شود در حالی که نمونه با ۰/۸٪ کربنات غنی شده است، pH نمونه در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب حدود ۶/۸ است، این در حالی است که در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil به حدود ۵/۲ که همان نقطه حاکم شدن فرایند تبادل کاتیونی بر فرایند رسوب است، می‌رسد. با توجه به شکل (۶) مشاهده می‌شود که حدود ۰/۱۰٪ آلاینده فلز سنگین سرب در  $\text{pH} = 5/2$  توسط نمونه نانورس حاوی ۰/۴٪ و ۰/۸٪ کربنات نگهداری می‌شود.

تبادل کاتیونی و سطح مخصوص نشان می‌دهد. بررسی مطالب بیان شده در این بخش به ایجاد این دیدگاه منجر می‌شود که یکی از علل اصلی میزان جذب زیاد در نمونه‌های رسی میزان کربنات موجود در این نمونه‌ها است.

از سوی دیگر همزمان با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین، pH سیستم کاهش می‌یابد. نگهداری فلزات سنگین به مقدار زیادی به pH محیط وابسته است (۲۱). در pH های کم‌تر از ۴/۵ تقریباً تمامی فلزات به شکل حل شده هستند، در حالی که با افزایش pH، جذب و نگهداری فلزات سنگین به دلیل حضور تمام فازها در فرایند جذب و نگهداری فلز سنگین افزایش می‌یابد (۵).

با بررسی منحنی تغییرات pH نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  و کلوزایت  $\text{Na}^+$  غنی شده با کربنات در حضور غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین سرب در نمودار (۴) مشاهده می‌شود که در نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  روند ملایم کاهش افت pH با افزایش آلاینده فلز سنگین مشاهده می‌شود. از سوی دیگر بر اساس نمودار (۵) نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  خالص، تا pH حدود ۶/۲، قابلیت نگهداری ۰/۱۰٪ آلاینده موجود در الکترولیت را دارد. با افزایش ۰/۲٪ کربنات به کلوزایت  $\text{Na}^+$  مقاومتی در مقابل افت pH نمونه در حضور آلاینده فلز سنگین سرب مشاهده می‌شود. به عبارتی در غلظت ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده، pH نمونه حدود ۷/۳-۷/۴ است. این در حالی است که میزان نگهداری آلاینده در  $\text{pH} = 5/3$  بر اساس نمودار (۵) حدود ۰/۱۰٪ است، هم‌چنین در نمونه نانورس فاقد کربنات در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil، pH محیط سوسپانسیون حدود ۶/۱ است، به عبارتی در حالی که در هر دو نمونه خالص و حاوی کربنات در غلظت ۲۵ cmol/kg-soil تمامی آلاینده نگهداری شده است، اما در نمونه خالص به دلیل نگهداری آلاینده از طریق فاز تبادل کاتیونی و آزادسازی یون  $\text{H}^+$ ، pH محیط سوسپانسیون دچار

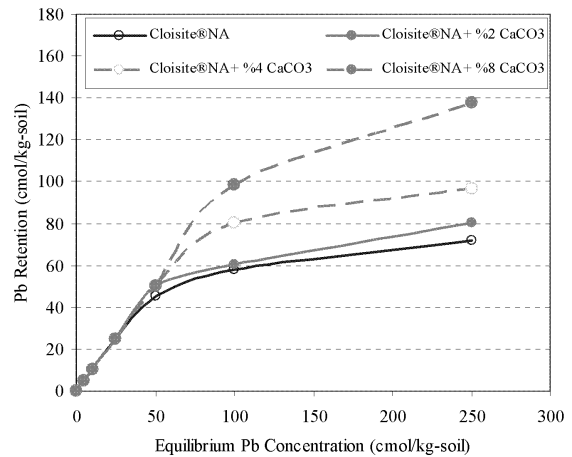




نمودار ۴- بررسی تغییرات pH نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  غنی شده با کربنات کلسیم در حضور غلظت‌های متفاوت فلز سنگین سرب

Diagram 4. Variation of pH of nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$  rich in calcite with different concentrations of Pb

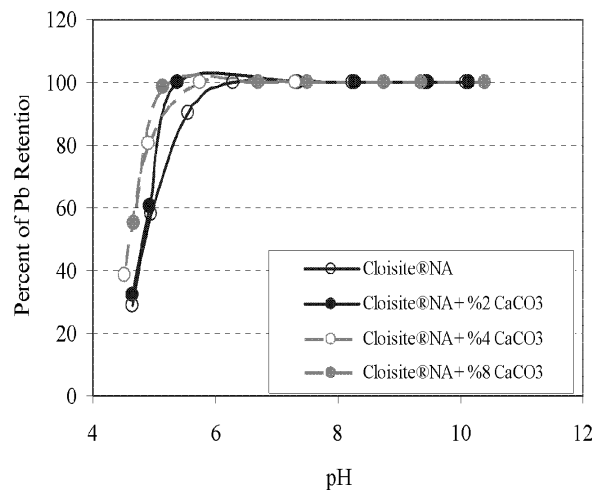
چند که pH هر چهار نمونه تقریباً با یکدیگر برابر است. با بررسی نمودار (۴) در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین می‌توان به راحتی مشاهده کرد که با افزایش کربنات در نمونه‌ها pH محیط افزایش می‌یابد.



نمودار ۳- میزان نگه‌داری فلز سنگین سرب توسط نانورس صنعتی کلوزایت  $\text{Na}^+$  در حضور کربنات

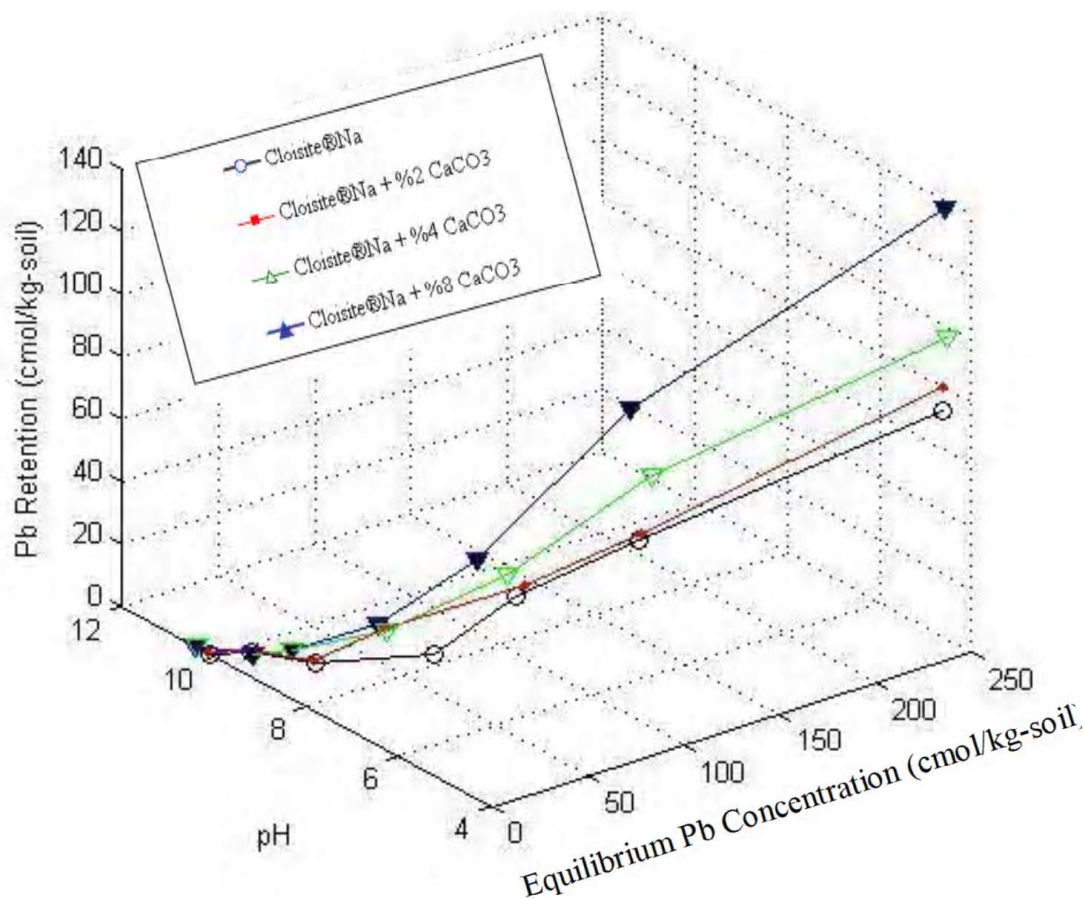
Diagram 3. Pb retention by industrial nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$  with different percentages of calcite

بر اساس منحنی ارایه شده در نمودار (۴) مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آلاینده فلز سنگین میزان pH محیط دچار کاهش می‌شود. با توجه به منحنی ارایه شده می‌توان مشاهده کرد که در نمونه فاقد کربنات در بیش‌ترین غلظت آلاینده فلز سنگین کم‌ترین میزان نگه‌داری و pH مشاهده می‌شود، هر



نمودار ۵- بررسی تغییرات درصد میزان نگه‌داری فلز سنگین سرب، در نمونه کلوزایت  $\text{Na}^+$  غنی شده با کربنات کلسیم در برابر تغییرات pH

Diagram 5. Variation of Pb retention of nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$  rich in calcite with PH



نمودار ۶- منحنی سه بعدی میزان نگهداری فلز سنگین سرب توسط نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  در حضور کربنات همراه با تغییر  $\text{pH}$  محیط سوسپانسیون

Diagram 6. 3D curve of Pb retention of nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$  with carbonate versus pH variation of suspension

#### بحث و بررسی نتایج عددی

مشاهده می‌شود ثوابت ارایه شده در این رابطه بر اساس درصد کربنات موجود در نمونه است، معادله (۲) نیز بر اساس غلظت آلاینده ورودی و  $\text{pH}$  سوسپانسیون می‌باشد. شایان ذکر است ضریب هم‌بستگی معادله فوق برای درصدهای مختلف کربنات بیش از  $R^2 = 0.99$  است. همچنین نمودار قابلیت نگهداری نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  برای درصدهای مختلف کربنات در نمودارهای (۷-۱) الی (۷-۴) ارایه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح‌های ارایه شده میزان نگهداری آلاینده را با تغییرات  $\text{pH}$  نشان می‌دهد.

$$Q_E = A + BC_0 + C / \text{pH} \quad (2)$$

بر اساس نتایج ارایه شده در بخش بررسی نتایج آزمایش‌گاهی مشاهده شد که قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین توسط نمونه نانورس با دو عامل  $\text{pH}$  محیط و درصد کربنات در رابطه مستقیم است. بر این اساس تلاش شد تا با ارایه یک سری معادله عددی بر اساس نتایج آزمایش‌گاهی قابلیت نگهداری فلز سنگین سرب توسط نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  مدل شود. بدین منظور حدود ۳۰۰ معادله برای هر نمونه در نظر گرفته شد که در نهایت سعی شد معادلات ساده با ضریب هم‌بستگی بیش‌تر از ۰/۹۸ در نظر گرفته شود. بر این اساس دو معادله ساده شده از محاسبات به همراه گراف‌های آن به صورت سه بعدی مورد تحلیل قرار گرفته و با نتایج آزمایش‌گاهی مقایسه شد.

رابطه (۲) به ارایه میزان قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  می‌پردازد. همان‌طور که

$$A = -519.15D - 46.954 \quad (1-2)$$

$$B = 27.682D^2 - 1.2646D + 0.0684 \quad (2-2)$$

$$C = 4959D + 476.54 \quad (3-2)$$

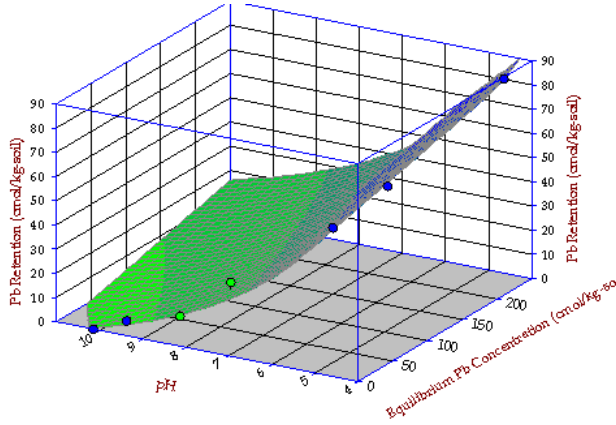
D = درصد کربنات موجود در خاک

$q_e$  = قابلیت نگهداری نمونه بر حسب cmol/kg-soil

$C_0$  = غلظت اولیه محلول ورودی

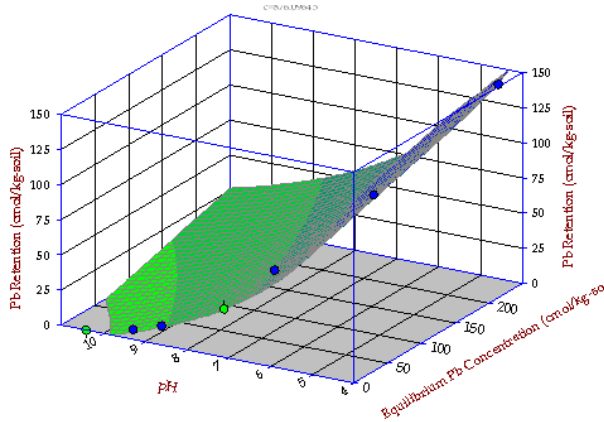
pH = pH سوسپانسیون

A, B, C = ثوابت وابسته به درصد کربنات موجود در خاک D



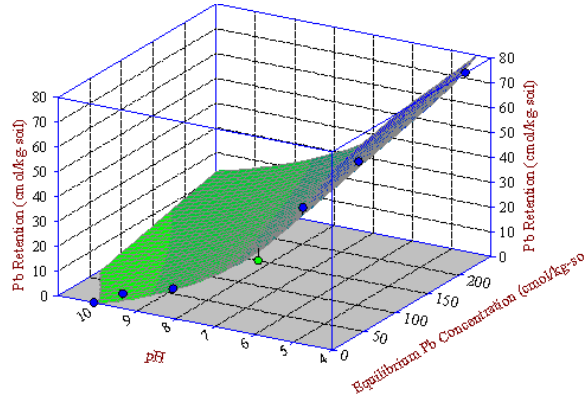
نمودار (۷-۲) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب نانورس حاوی ۲٪ کربنات بر اساس معادله  $q_e = A + BC_0 + C/pH$

Diagram (7-2). Pb retention curve of nanoclay with 2% calcite based on equation  $q_e = A + BC_0 + C/pH$



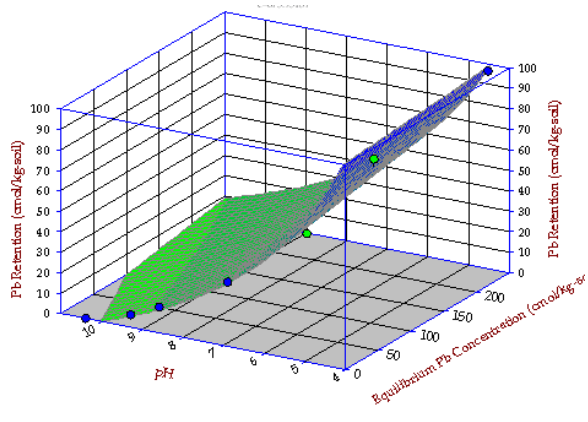
نمودار (۷-۴) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب نانورس حاوی ۸٪ کربنات بر اساس معادله  $q_e = A + BC_0 + C/pH$

Diagram (7-4). Pb retention curve of nanoclay with 8% calcite based on equation  $q_e = A + BC_0 + C/pH$



نمودار (۷-۱) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب نانورس خالص بر اساس معادله  $q_e = A + BC_0 + C/pH$

Diagram (7-1). Pb retention curve of pure nanoclay based on equation  $q_e = A + BC_0 + C/pH$

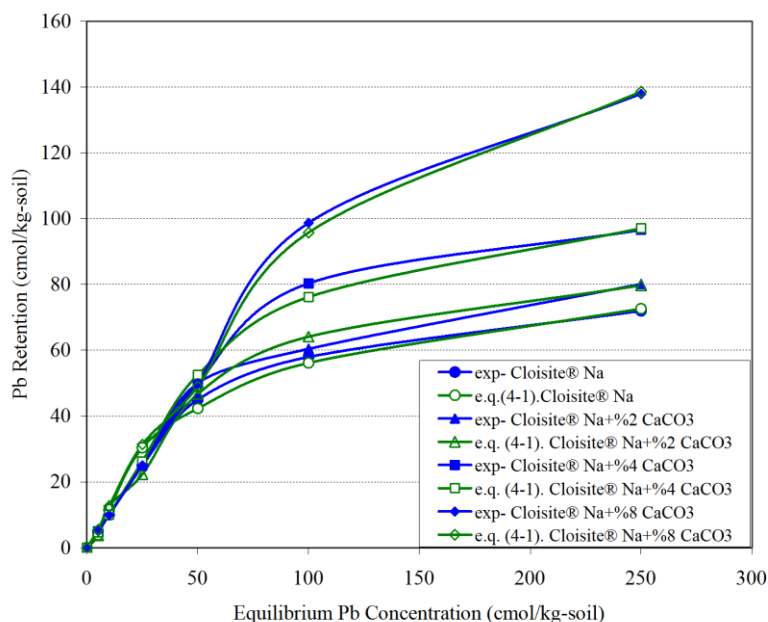


نمودار (۷-۳) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب نانورس حاوی ۴٪ کربنات بر اساس معادله  $q_e = A + BC_0 + C/pH$

Diagram (7-3). Pb retention curve of nanoclay with 4% calcite based on equation  $q_e = A + BC_0 + C/pH$

نمودار (۸) به مقایسه قابلیت نگهداری آلاینده سرب بر اساس نتایج آزمایش گاهی و معادله (۴-۱) می‌پردازد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین اختلاف قابلیت نگهداری در نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  خالص در غلظت  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  مشاهده می‌شود که معادله ارایه شده حدود  $4 \text{ cmol/kg-soil}$  قابلیت نگهداری را بیش‌تر نشان می‌دهد. این در حالی است که در غلظت‌های زیاد آلاینده فلز سنگین سرب ( $100 \text{ cmol/kg-soil}$  و  $250 \text{ cmol/kg-soil}$ ) معادله ارایه شده قابلیت نگهداری را حدود  $1/8 \text{ cmol/kg-soil}$  کمتر پیش‌بینی می‌کند. از سوی دیگر در نمونه‌های حاوی کربنات تفاوت قابلیت نگهداری در کلیه نمونه‌ها در بیش‌ترین مقدار کمتر از  $2 \text{ cmol/kg-soil}$  است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با توجه به ارایه معادلات قابلیت نگهداری برای غلظت‌های بسیار زیاد آلاینده فلز سنگین سرب و نیز وارد کردن پارامتر درصد کربنات در این معادلات جواب‌های قابل قبولی را ارایه می‌دهند. شایان ذکر است که معادلات قبلی ارایه شده توسط پژوهش-گران برای غلظت‌های بسیار پایین آلاینده مورد استفاده قرار می‌گیرد و با افزایش غلظت آلاینده از دقت این معادلات به شدت کاسته می‌شود.

نمودارهای (۷-۱) الی (۷-۴) به ارایه معادله قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب برای نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  در نمونه‌های فاقد کربنات و حاوی  $2\%$ ،  $4\%$ ،  $8\%$  کربنات پرداخته است. همان‌طور که در مقایسه نسبی میان چهار منحنی می‌توان مشاهده کرد، نمونه حاوی  $8\%$  کربنات بر روی سه نمونه دیگر قرار می‌گیرد و نمونه فاقد کربنات لایه تحتانی را تشکیل می‌دهد. به عبارتی میزان رشد پارامترهای C و D نسبت به کاهش پارامتر A بیش‌تر بوده است. شایان ذکر است که ضریب همبستگی سه پارامتر A، B و C بیش از  $0/99$  است. از این‌رو معادله ارایه شده در کل دارای ضریب همبستگی بیش از  $0/99$  است. اما ضرورت معادله ارایه شده در این‌جا نسبت به معادلات ارایه شده توسط پژوهش‌گران قبلی را می‌توان به شرح ذیل بیان نمود: (۱) معادلات قبلی ارایه شده از جمله لانگمیر و فرندولیچ دارای ضرایب همبستگی نسبتاً کمی هستند، (۲) برای محدوده خاص، غلظت‌های آلاینده دارای پاسخ منطقی هستند و (۳) عدم در نظر گیری پارامترهای مهمی چون میزان کربنات نمونه و pH سوسپانسیون از جمله مهم‌ترین آن است. همچنین از دیگر محاسن مدل ارایه شده می‌توان به مدل سه بعدی تغییرات قابلیت نگهداری نمونه اشاره نمود.



نمودار ۸- مقایسه نتایج آزمایش گاهی و عددی قابلیت نگهداری آلاینده سرب توسط نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$

Diagram 8. Compression of experimental and numerical Pb retention of nanoclay Cloisite  $\text{Na}^+$

$$A = 1189.4D + 146.54 \quad (1-3)$$

$$B = 31.108D^2 - 0.7557D + 0.1017 \quad (2-3)$$

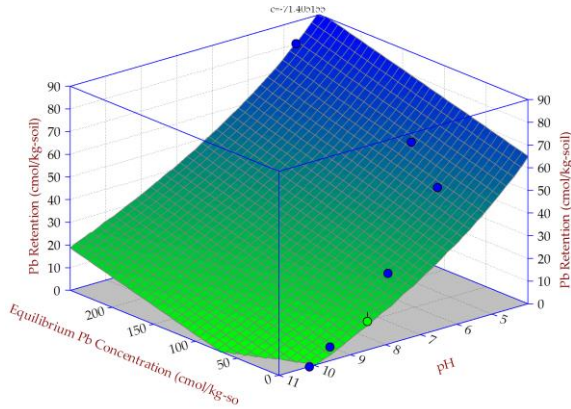
$$C = -528.6D - 63.827 \quad (3-3)$$

نمودار (۹-۱) الی (۹-۴) به بررسی نمودارهای حاصل از معادله (۳) می‌پردازد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمودارهای ارایه شده، با افزایش میزان کربنات در غلظت‌های زیاد آلاینده قابلیت نگهداری به مقدار قابل توجه‌ای افزایش می‌یابد. شایان ذکر است که در معادله (۳) بیشترین اختلاف میزان قابلیت نگهداری با نتایج آزمایشگاهی در نمونه نانورس حاوی کربنات در غلظت ۲۵ cmol/kg-soil مشاهده می‌شود. اما به طور کلی معادلات ارایه شده با ضریب هم‌بستگی ۰/۹۸ و ۰/۹۹ می‌توانند به راحتی میزان قابلیت نگهداری را نمایان سازند.

در معادله (۳) که در این بخش ارایه شده سعی شده تا مقدار تغییرات pH را به صورت نمایی وارد محاسبات کند. به عبارتی تلاش شد تا با کاهش تأثیر تغییرات pH، میزان تغییرات قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه مورد بررسی قرار گیرد. بر این اساس مشاهده شده ضریب هم‌بستگی معادله نسبت به معادله (۲) کاهش یافته و به مقدار  $R^2 = 0/98$  رسیده است. به عبارتی کاهش تأثیر پارامتر تغییر pH موجب کاهش ضریب هم‌بستگی می‌شود.

$$q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(\text{pH}) \quad (3)$$

در این معادله نیز سه ثابت A، B و C وابسته به میزان کربنات موجود در خاک است و معادلات آن‌ها به شرح ذیل ارایه شده است. شایان ذکر است در ارایه معادله هم‌بستگی میان این ثوابت و میزان کربنات تلاش شده ضریب هم‌بستگی بالای ۰/۹۸ باشد. اما از سوی دیگر می‌توان بیان کرد نقش عامل کربنات نسبت به pH در معادلات ارایه شده بیش‌تر حایز اهمیت است.

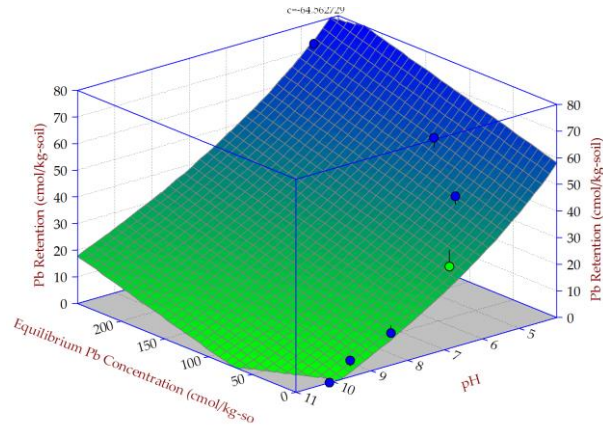


نمودار (۹-۲) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب

نانورس حاوی ۲٪ کربنات بر اساس معادله

$$q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$$

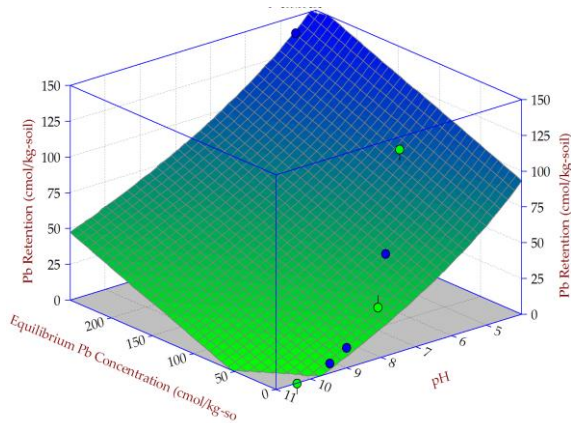
Diagram (9-2). Pb retention curve of nano clay with 2% calcite based on equation  $q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$



نمودار (۹-۱) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب نانورس

خالص بر اساس معادله  $q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$

Diagram (9-1). Pb retention curve of pure nano clay based on equation  $q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$

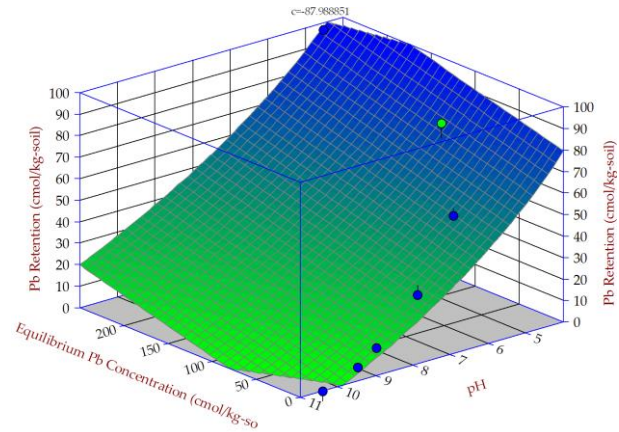


نمودار (۹-۴) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب

نانورس حاوی ۸٪ کربنات بر اساس معادله

$$q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$$

Diagram (9-4). Pb retention curve of nano clay with 8% calcite based on equation  $q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$



نمودار (۹-۳) - منحنی قابلیت نگهداری آلاینده سرب نانورس

حاوی ۴٪ کربنات بر اساس معادله  $q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$

Diagram (9-3). Pb retention curve of nano clay with 4% calcite based on equation  $q_e = A + BC_0 + C \cdot \ln(pH)$

## نتیجه گیری

بر اساس مطالب بیان شده در این پژوهش، نتایج ذیل را می-توان به صورت خلاصه بیان نمود: (۱) در نمونه‌های نانورس به دلیل افزایش سطح مخصوص، قابلیت نگهداری به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد، (۲) حضور دو عامل pH و درصد کربنات در معادلات به عنوان دو عامل اصلی در قابلیت نگهداری موجب افزایش دقت محاسبات شده است، (۳) از میان عوامل تأثیر گذار بر قابلیت نگهداری آلاینده، کربنات نقش اساسی را ایفا می‌کند، (۴) نقش عامل کربنات نسبت به pH در معادلات ارایه شده بیشتر حایز اهمیت است. (۵) معادلات ارایه شده توسط پژوهش‌گران قبلی دارای ضریب همبستگی نسبتاً پایینی هستند و تنها برای محدوده خاص از غلظت‌های آلاینده دارای پاسخ منطقی هستند، این در حالی است که معادلات ارایه شده در این پژوهش برای تمام غلظت‌های آلاینده فلز سنگین نتایج قابل قبولی ارایه می‌دهد، (۶) معادلات ارایه شده در غلظت‌های زیاد ( $100 \text{ cmol/kg-soil}$  و  $250 \text{ cmol/kg-soil}$ ) آلاینده فلز سنگین سرب با دقت مناسبی میزان نگهداری آلاینده را پیش بینی می‌کنند و (۷) معادلات عددی ارایه شده با ضریب همبستگی بسیار زیاد می‌توانند جایگزین مناسبی برای روش‌های آزمایشگاهی باشند و در صنعت، پروژه‌های اجرایی و طراحی مراکز دفن زباله مورد استفاده قرار گیرند.

## Reference

- Bradbury, M. H, Baeyens; B., (2009). "Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, pp 990–1003.
- Ouhadi, V. R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R., (2012), "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects", *Journal of Civil and Surveying Engineering*, Vol. 45, pp. 631-642.
- Lines, M. G., (2008), "Nanomaterials for practical functional uses", *Journal of Alloys and Compounds* 449, pp 242–245.
- Ouhadi, V., Amiri, M., Diranlou, M. (2017). "Morphological and Microstructural Study of Heavy Metal Contaminant Retention in Dispersive Soils." *Journal of Environmental Science and Technology*, 19(4), pp 101-113.
- Yong, R. N. and Phadangchewit, Y., (1993). "pH Influence on Selectivity and Retention of Heavy Metals in Some Clay Soils," *Can. Geotech. J.*, 30, pp 821-833.
- Krishna B. G., Gupta, S. S., (2008), "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science* 140, pp 114–131.
- Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2011), "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", *Amirkabir J, Civil*, 42, 3, pp. 29-36.
- Ouhadi, V., Amiri, M. (2014). "Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in Geo-Environmental Projects". *Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), pp. 78-87.
- Günseli ozdemir, Saadet Yapar., (2009)"Adsorption and desorption behavior of copper ions on Namontmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH"*Journal of Hazardous Materials*, pp 1307- 1313.
- Sabry, M., Christos, D., Jörg, R., (2013), "A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element

- bentonite suspensions", *Adv. Colloids Interface Sci.* 82, pp 43-92.
17. Günister, E., İşçi, S., Alemdar, A., Güngör, N., (2004), "The modification of rheologic properties of clays with PVA effect", *Mater. Sci.* 27, pp 101–106.
  18. Sevim, İ., Seniha, F. G., (2005), "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", *Progress in Organic Coatings.* 54 (1), pp 28-33.
  19. American Society for Testing and Materials, ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of ASTM Standards, P.A., Philadelphia, Vol. 4.08, 1992.
  20. EPA, (2000); Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory, EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York.
  21. Yong, R. N., (2000), "Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation", p. 362.
  22. Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., Phadangchewit, Y., (1993). "Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soils." *Can. Geotech. J.*, 30: pp 834-847.
  - characteristics, and soil colloidal properties", *Advances in Colloid and Interface Science*, 202, pp 43–56.
  11. Stadler, M., and P.W. Schindler. (1993). "The effect of dissolved ligands upon the sorption of Cu (II) by Ca-montmorillonite". *Clays Clay Min.* 41, pp 680–692.
  12. Siantar, D.P., B.A. Feinberg, and J.J. Fripiat. (1994). "Interaction between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer". *Clays Clay Min.* 42, pp 187–196.
  13. Brigatti, M.F., G. Campana, L. Medici, and L. Poppi. 1996. "The influence of layer-charge on Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption by smectites". *Clays Clay Min.* 31, pp 477–483.
  14. Andelka, B., Ksenija, R., Nikola, S., Milena, S., Zvezdana, D., Sandra, V., Ljiljana, L., (2015), " Simultaneous removal of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite–kaolinite/TiO<sub>2</sub> composite " *Applied Clay Science*, 103, pp 20–27.
  15. Ghorbel-Abid, I., Trabelsi-Ayadi, M., (2015). "Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay ". *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (1), pp 25–31.
  16. Luckham, P. F., Rossi, S., (1999) "The colloidal and rheological properties of