

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و پنجم، شماره ۵، دی ماه ۱۴۰۲ (۱۷-۲۷)

## امکان پذیری جذب فلزات سنگین نیکل، مس و کادمیوم با نانوذرات

حسین کامران حقیقی\*

[h.kamran.h@aut.ac.ir](mailto:h.kamran.h@aut.ac.ir)

مهدی ایران نژاد<sup>۱</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۲۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۸/۱۱

### چکیده

**زمینه و هدف:** در این مقاله تهیه نانو ذرات زئولیت با استفاده از آسیای سیاره‌ای در زمان‌های مختلف انجام شد. همچنین از سدیم هگزا متا فسفات به عنوان متفرق کننده در خردایش زئولیت استفاده شد. در ادامه، نانوذرات زئولیت تهیه شده برای حذف فلزات سنگین نیکل، مس و کادمیوم از پساب‌های مصنوعی در سیستم ناپیوسته بکار گرفته شد.

**روش بررسی:** در مطالعه حاضر، نخست تغییرات اراضی جنگلی منطقه گرگان در بازه زمانی ۲۰ ساله تعیین و سپس، مدل‌سازی این تغییرات با استفاده از مدل Geomod اجرا گردید. به این منظور، نقشه‌های کاربری زمین بازه‌های مطالعاتی با استفاده از تصاویر ماهواره‌ای تهیه و آشکارسازی تغییرات با روش مقایسه پس از طبقه‌بندی انجام شد. سپس، مدل Geomod برای مدل‌سازی تغییرات اراضی جنگلی اجرا گردید.

**روش برر سی:** در این مقاله به کمک آسیای گلوله‌ای و سیاره‌ای اقدام به تولید نانوذرات زئولیت کرده و در ادامه در آزمایش‌های جذب امکان بهبود حذف یون‌ها توسط ماده تولیدی بررسی می‌شود. آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته در شرایط آزمایشی متغیر مورد مطالعه قرار گرفته و در نهایت اثر سدیم هگزا متا فسفات بر جذب فلزات سنگین نیکل، مس و کادمیوم نشان داده می‌شود.

**یافته‌ها:** بررسی تاثیر سدیم هگزا متا فسفات بر خردایش و جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات زئولیت نشان داد که استفاده از سدیم هگزامتا فسفات منجر به کاهش مصرف انرژی در خردایش شده و تاثیر مثبت بر حذف فلزات نیکل و کادمیوم توسط نانوذرات زئولیت داشته است.

**بحث و نتیجه گیری:** تاثیر سدیم هگزا متا فسفات سدیم بر روی جذب فلزات نیکل، کادمیوم و مس نشان داد که این ماده تاثیر مثبت بر جذب یون‌های نیکل و کادمیوم بر ذرات نانوذرات زئولیت داشته اما هیچ گونه تاثیری بر جذب یون مس نداشته است. نانوذرات زئولیت‌ها بدلیل داشتن ذرات با اندازه نانو دارای مساحت سطح خارجی بزرگتر بوده و طول نفوذ کمتری برخوردارند بنابراین ظرفیت جذب آن‌ها بسیار بالا می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات زئولیت، آسیای سیاره‌ای، جذب، فلزات سنگین.

# Investigation on Adsorption of Ni, Cu and Cd by Nano-Zeolite

Hossein Kamran Haghighi<sup>1\*</sup>

[h.kamran.h@aut.ac.ir](mailto:h.kamran.h@aut.ac.ir)

Mehdi Irannajad<sup>1</sup>

Admission Date: December 13, 2023

Date Received: November 2, 2023

## Abstract

**Background and Objective:** In this paper, the preparation of nano zeolite was carried out at different grinding times using a dry planetary ball mill. Sodium Hexa Meta Phosphate (SHMP) was introduced as the dispersant in the milling of natural zeolite adsorbent. In the next step, to remove and adsorb heavy metal ions such as nickel, copper, and cadmium, the application of nano zeolite was studied in batch mode.

**Material and Methodology:** In this paper, zeolite nanoparticles were produced using planetary and ball mills. Adsorption experiments were conducted to investigate the adsorption of nickel, copper, and cadmium using new nano zeolite adsorbent.

**Findings:** The effect of Sodium Hexa Meta Phosphate (SHMP) on grinding and adsorption of ion metals by nano zeolite was investigated and results showed that the application of SHMP led to lower energy consumption in grinding and had a positive effect on nickel and cadmium removal from aqueous solution by nano zeolite particles.

**Discussion and Conclusions:** The effect of sodium hexametaphosphate on the absorption of nickel, cadmium, and copper metals showed that this reagent had a positive effect on the absorption of nickel and cadmium ions on nanozeolite particles, but it did not affect the absorption of copper ions. Nano-zeolites have a larger external surface area and a shorter diffusion path length due to having nano-sized particles, so their absorption capacity is very high.

**Keywords:** Nano-zeolite, Heavy metal, Planetary ball mill, Adsorption.

## مقدمه

در سال‌های گذشته، توجهات بسیاری را در زمینه حذف فلزات سنگین و سایر آلودگی‌های زیست محیطی را بدلیل ظرفیت تبادل یونی انتخابی، بلورینگی بالا و هزینه پایین به خود جلب کرده‌اند (۱۰-۱۵).

زئولیت‌ها گروهی از آلومینو سیلیکات‌های بلوری آبدار با خلل و فرج منظم حاوی کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی قابل تعویض مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم می‌باشند که

روش‌های بسیاری جهت حذف فلزات سنگین از قبیل تبادل یونی، جذب، اسمز معکوس، ترسیب، هم‌رسوبی، فیلتراسیون، کربن فعال، ته‌نشینی الکتروشیمیایی وجود دارد که اکثر این روش‌ها ناکارآمد، بسیار گران و برای فلزات با غلظت پایین بی‌اثر می‌باشند. از میان این روش‌ها، جذب روشی بسیار موثر و اقتصادی و ساده می‌باشد (۱-۹). در میان این روش‌ها، روش جذب به کمک زئولیت‌ها

1- Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran. \*(Corresponding Author)

نانوزئولیت‌ها گزارش شده است که تمامی آن‌ها بر پایه عملیات هیدروترمال می‌باشند که با بهینه کردن پارامترهای موثر از قبیل دما، زمان فرآیند و غلظت ترکیب‌ها به منظور افزایش هسته‌زایی و کاهش اندازه بلور انجام می‌شوند. شایان ذکر است که وجود برخی مشکل‌ها از قبیل زمان سنتز طولانی‌تر، مواد سازنده گران قیمت و مصرف زیاد انرژی جهت جدایش نانو پودرها بوسیله سانتیفریوژ سرعت بالا، منجر به این شد که روش‌های شیمیایی سنتز نانوزئولیت‌ها از جهت فنی-اقتصادی به فرآیندهای غیر قابل دوام تبدیل شوند. بنابراین همانطور که در تحقیقات قبلی گزارش شده است (۱۹، ۲۸-۲۶)، استفاده از عملیات مکانیکی مانند آسیای سیاره‌ای یک روش جایگزین مناسب جهت کاهش اندازه ذرات زئولیت بوده که مقرون به صرفه است. تولید زئولیت‌های سنتزی مختلف از قبیل Y، X، A، L، ZSM-5 و موردنیت با استفاده از این روش انجام گرفته است (۲۹).

در این تحقیق امکان تولید نانوزئولیت از کلینوپتیلولیت طبیعی بوسیله آسیای سیاره‌ای به روش خشک انجام شد. نمونه‌های زئولیت برای مدت زمان‌های مختلف آسیا شدند و نانوزئولیت‌های تولید شده بعنوان جاذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفت. مورفولوژی و بلورینگی محصولات بدست آمده با استفاده از میکرو سکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد.

#### روش تحقیق

ابتدا ۵۰۰ گرم زئولیت به همراه ۵ گرم سدیم هگزا متا فسفات (SHMP) و ۵۰۰ گرم نمونه دیگر نیز بدون سدیم هگزا متا فسفات به ترتیب به مدت ۴ و ۶ ساعت بوسیله آسیای گلوله‌ای آسیا شدند. سپس این دو نمونه میکرونیز شده و به وسیله آسیای سیاره‌ای به مدت ۱، ۲، ۴ و ۶ ساعت جهت تهیه نانوزئولیت آسیا شدند. سرعت آسیای سیاره‌ای ۱۵۰ دور بر دقیقه بود و آزمایش‌ها داخل ظرف فولاد ضد زنگ با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر و گلوله‌هایی با قطر ۶ میلی‌لیتری انجام شد. در ادامه،

دارای ویژگی‌هایی از قبیل مساحت سطح بالا، توانایی بالای تعویض یون و جذب بواسطه ساختار خلل و فرج‌دار چهار وجهی ویژه خود هستند (۱۶، ۱۷). این مواد به دلیل پایداری حرارتی، خاصیت اسیدی قوی، مساحت سطح بالا و حضور منافذ نانومتری میان خلل و فرج خود، توجهات زیادی را بسوی خود جلب کرده‌اند (۱۸). شبکه بلوری آن‌ها، از شبکه سه بعدی چهار وجهی سیلیکا و آلومینا تشکیل شده است که در آن اتم‌های اکسیژن چهار وجهی‌های مجاور را بهم متصل کرده است. ساختمان کلی این چهار وجهی به صورت  $TO_4$  است که در آن‌ها ممکن است T یک عنصر سه ظرفیتی مانند Al، B، Ga و یا چهار وجهی نظیر Si، Ge و یا پنج ظرفیتی مثل P باشد و کلیه این چهار وجهی‌ها از طریق اکسیژن مشترک به یکدیگر متصل می‌شوند (۱۹). جانشینی ایزومورف  $AlO_4$  و  $SiO_4$  موجود در شبکه زئولیت منجر به ایجاد یک بار منفی در شبکه می‌شود که بارهای منفی حاصل بوسیله کاتیون‌های متحرک موجود در شبکه (معمولاً کلسیم، سدیم و پتاسیم) خنثی می‌شوند. کلینوپتیلولیت رایج‌ترین زئولیت طبیعی با نسبت سیلیسیم به آلومینیم بزرگتر از ۴ بوده که دارای سیستم مونوکلینیک بوده و به گروه هیولاندیت تعلق دارد. کلینوپتیلولیت کانی هیدروآلومینو سیلیکاته با کاتیون‌های سدیم و پتاسیم است که رفتارهای مختلف تبادل یونی از خود نشان داده و جذب نمونه‌های کلینوپتیلولیت مختلف ناشی از ترکیبات مختلف آن‌ها است.

در سال‌های اخیر، سنتز زئولیت‌های نانو بلورین توجهات زیادی را بسوی خود جلب کرده است، بطوریکه امروزه ۱۵۰ نوع زئولیت مصنوعی تولید شده است (۱۸، ۲۰-۲۴)، این در حالی است که بیش از ۵۰ نوع زئولیت طبیعی کشف شده است. کاهش اندازه زئولیت‌ها از مقیاس میکرومتر به نانومتر موجب تغییرات مهمی در خواص آن‌ها می‌شود بطوریکه نانوزئولیت‌ها به دلیل مساحت سطح خارجی بزرگتر، طول نفوذ کمتر و تمایل کمتر به تشکیل کک خواص کاتالیستی و جذب بهتری از خود نشان می‌دهند (۲۵). روش‌های مختلفی جهت سنتز

تهیه شده از محلول مادر ۳۰۰۰ ppm، ریخته شده و در بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری به مدت زمان ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm در دمای اتاق (۲۷±۲۳°C) همزده شد و محلول نهایی با استفاده از فیلترهای کاغذی فیلتر شده و غلظت محلول باقی‌مانده برای تعیین غلظت هر فلز با استفاده از دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت.

### بحث و نتیجه‌گیری

#### شناسایی نمونه زئولیت

طبق تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس نمونه کلینوپتیلولیت، غالب نمونه‌ها (۶۰ تا ۷۰٪) از کانی کلینوپتیلولیت تشکیل شده است. کانی‌های همراه با کلینوپتیلولیت، کوارتز و گچ گزارش شدند. نتایج همچنین نشان داد که مقادیر اندکی از کانی‌های همراه کلینوپتیلولیت مثل کربنات‌ها، فلئوریدها، سولفات‌ها و سولفیدها نیز در نمونه وجود دارند. مشخصات این کانی‌ها و درصد عناصر در نمونه در جدول (۱) آمده است.

جذب یون‌های فلزات سنگین نیکل، مس و کادمیوم توسط نانوزئولیت تهیه شده انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده حاصل از جذب اولیه و با توجه به بیشترین مقدار جذب فلزات سنگین در کمترین زمان خردایش آسیای سیاره‌ای ۳ نمونه نانوزئولیت انتخاب شد و میزان جذب فلزات سنگین بر روی آن‌ها بر حسب تابعی از دما، غلظت، pH و زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از محلول مصنوعی پساب فلزات استفاده شد. با توجه به نتایج بدست آمده حاصل از جذب اولیه و براساس بیشترین مقدار درصد جذب یون‌های نیکل، کادمیوم و مس بر روی نانوزئولیت تهیه شده بوسیله آسیای سیاره‌ای که مدت زمان کمتری صرف خردایش آن شده بود؛ ۳ نمونه نانوزئولیت انتخاب و آزمایش‌های مربوط به پارامترهای دما، pH، زمان و غلظت بر روی آن‌ها انجام گرفت؛ بدین ترتیب که برای جذب یون  $Ni^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  نمونه نانوزئولیت تهیه شده همراه SHMP به ترتیب به مدت ۰/۵، ۰/۵ و ۱ ساعت خردایش شدند.

به منظور حذف فلزات سنگین از پساب‌های مصنوعی، ۱ گرم نانوزئولیت در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ ppm فلز سنگین

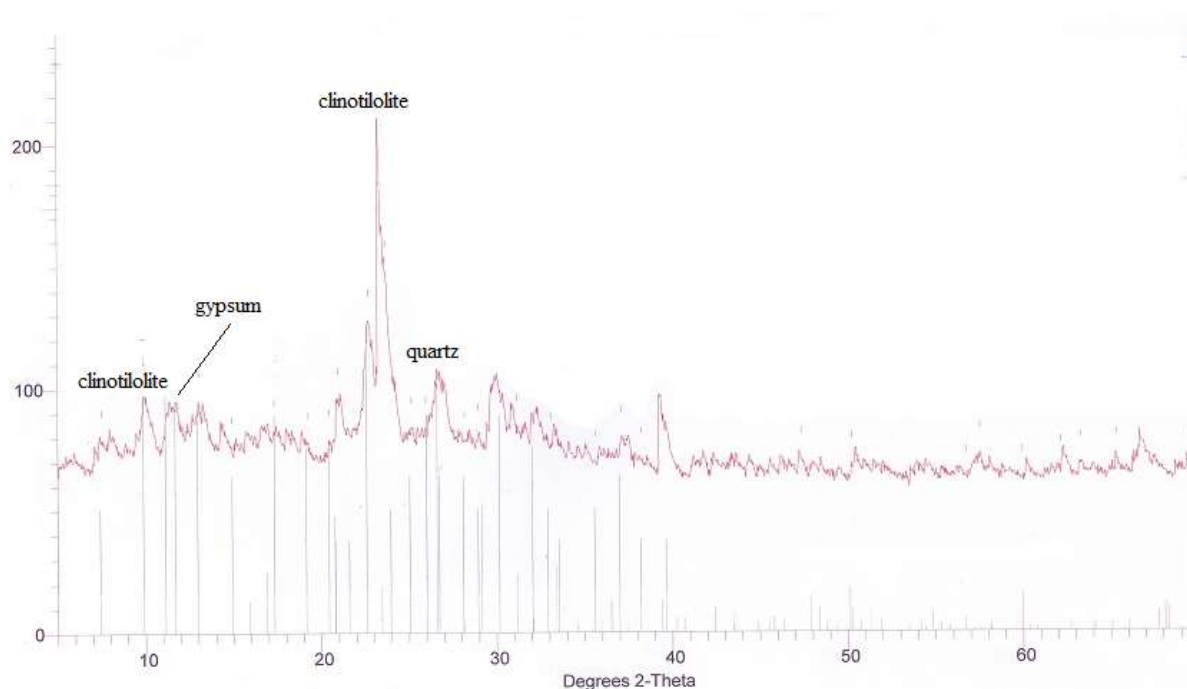
#### جدول ۱- خصوصیات فیزیکی کانی‌های موجود در زئولیت

Table 1. Physical characterization of mineral in zeolite

سیستم	رنگ	سختی	چگالی ( $g/cm^3$ )	فرمول شیمیایی	نام کانی
منوکلین	سفید	۳-۴	۲/۱۶	$(Na, K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 20H_2O$	کلینوپتیلولیت
تریگونال	بی‌رنگ	۷	۲/۶۵	$SiO_2$	کوارتز
تریگونال	سفید	۳/۴-۵	۲/۹۵	$CaCO_3$	کلسیت
منوکلین	سفید	۱/۲-۵	۲/۳	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	ژیپس

جذب فلزات سنگین و همچنین بیشترین میزان کلینوپتیلولیت در آن محدوده ابعادی از XRD استفاده شد.

همچنین آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) کمی و غیر کمی بر روی نمونه معرف کلینوپتیلولیت انجام شد و نتایج آن بصورت شکل (۱) بدست آمد. برای انتخاب بهترین محدوده ابعادی برای



شکل ۱- آنالیز XRD مربوط به نمونه کلینوپتیلولیت مورد مطالعه

Figure 1. XRD analysis of the studied clinoptilolite sample

نتایج حاصل از آنالیز XRF در جدول (۲) نشان داده شده است. از  $\text{SiO}_2$  (۶۱٪/۳) و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (۹٪/۶) است در حالیکه عیار سایر طبق این نتایج، نمونه کلینوپتیلولیت طبیعی حاوی مقادیر بالایی اکسیدها کمتر از ۱۰٪ است.

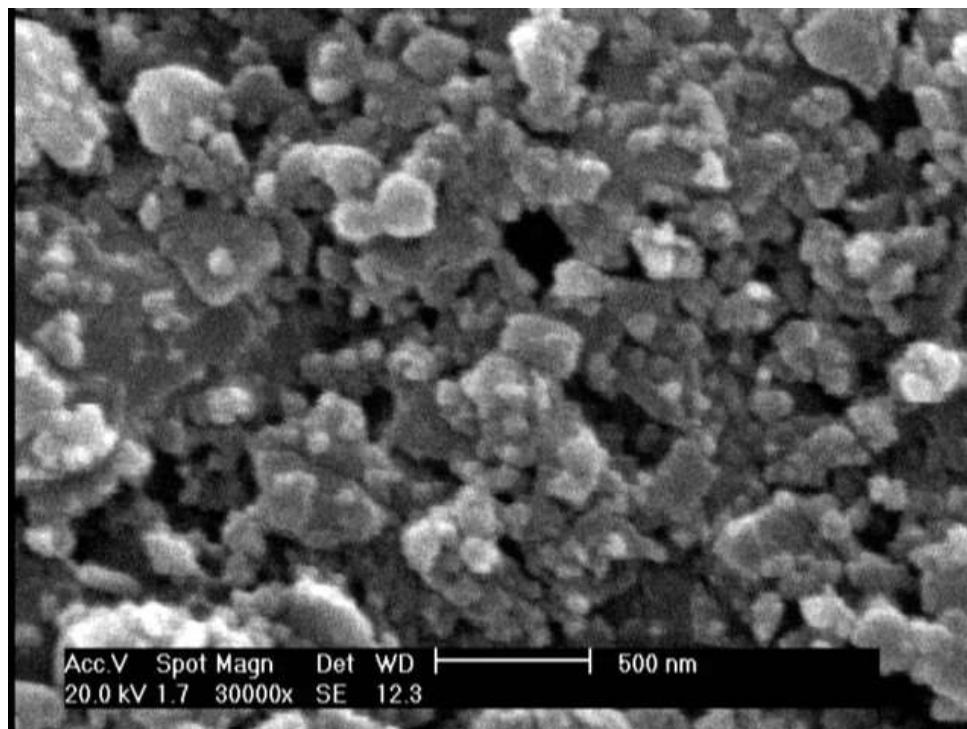
#### جدول ۲- ترکیب شیمیایی نمونه کلینوپتیلولیت طبیعی

Table 2. Chemical composition of natural clinoptilolite sample

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	LOI	$\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$	ترکیب
۰/۳۳	۹/۵۵	۱/۴۰	۶۱/۳	۳/۶۸	۰/۷۸	۳/۶۸	۲/۵۸	۲/۶۸	۱۳/۹	۶/۴۲	درصد وزنی

اندازه ذرات در تصاویر SEM نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود زئولیت‌هایی با اندازه ذرات کمتر از ۵۰ نانومتر در این شکل‌ها و همچنین ذرات آگلومره شده یا ذرات جدا از هم در محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر و حتی بزرگتر از ۴۰۰ نانومتر نیز مشاهده می‌شود.

تصاویر SEM نمونه‌های نانوزئولیت تهیه شده به وسیله آسیای سیاره‌ای در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، شکل اولیه زئولیت‌ها (ساختار هشت وجهی) به شکل‌های کروی و آمورف (بی‌قاعده) تبدیل شده است. با استفاده از نرم افزار microstructure measurement



شکل ۲- تصویر SEM از نمونه های خردایش شده با آسیای سیاره ای

Figure 2. SEM image of sample comminuted with planetary mill.

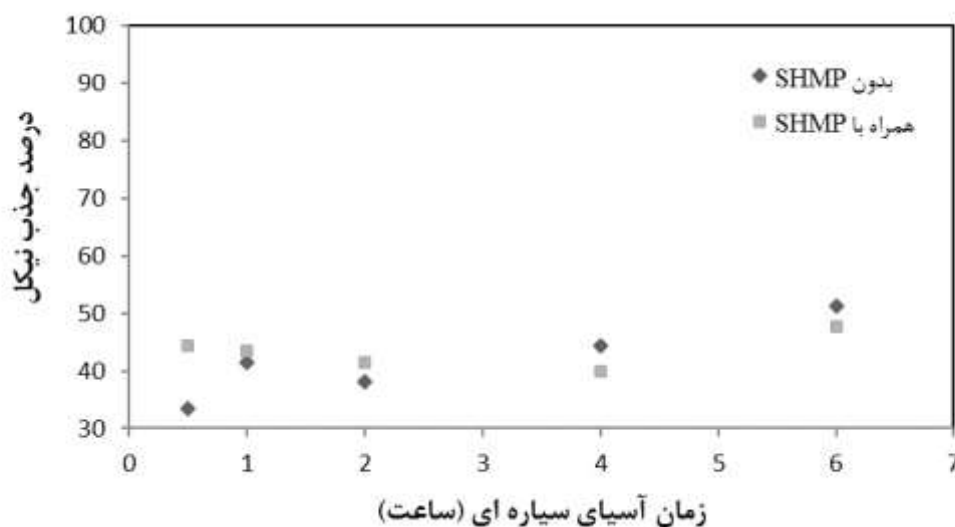
#### تاثیر سدیم هگزا متا فسفات بر جذب فلزات سنگین روی نانوذولیت

درصد جذب یون های نیکل، کادمیوم و مس بر روی نانوذولیت به عنوان تابعی از زمان خردایش به ترتیب در شکل های (۳)، (۴) و (۵) نشان داده شده است. تاثیر سدیم هگزامتافسفات بر روی جذب یون فلزات سنگین نیز در این اشکال بررسی شده است.

درصد جذب نیکل بر روی ذرات نانوذولیت تهیه شده همراه با SHMP و بدون SHMP، بدلیل شعاع یونی کوچک این یون ( $0.49 \text{ \AA}$ ) از سایر یون ها کمتر بود. از آنجا که شعاع یونی  $\text{Ni}^{2+}$  کوچکتر از شعاع یونی  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.73 \text{ \AA}$ ) و  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0.97 \text{ \AA}$ ) است، چگالی بار نیکل از سایر یون ها بیشتر بوده و بنابراین نفوذ یون نیکل بر ذرات نانوذولیت بدلیل افزایش شعاع هیدراته از یون های مس و کادمیوم مشکل تر است (شکل (۳)).

#### تاثیر سدیم هگزا متا فسفات (SHMP) بر خردایش

به منظور بررسی تاثیر SHMP بر خردایش ذولیت، ۲۰ گرم از نمونه ذولیت همراه با سدیم هگزامتافسفات که به مدت ۴ ساعت و ۲۰ گرم از ذولیت بدون هگزامتافسفات سدیم که به مدت ۶ ساعت آسیا شده بود، بصورت تر سرند شدند. نتایج نشان داد که کمتر از ۱۵٪ (۳ گرم) از نمونه خردایش شده همراه SHMP بر روی سرند ۲۰ میکرون باقی ماند؛ در حالی که ۷۰٪ (۱۴ گرم) از نمونه خردایش شده بدون SHMP بر روی سرند با اندازه ۲۰ میکرون باقی ماند. می توان نتیجه گرفت که سدیم هگزامتافسفات سدیم بر روی سطح ذرات ذولیت جذب و در نتیجه باعث افزایش نیروهای واندروالس بین ذرات شده و بنابراین از آگلومره شدن ذرات و چسبیدن آن ها بهم جلوگیری کرده و در نتیجه باعث ریزتر شدن ذرات شده است. بنابراین افزودن سدیم هگزامتافسفات سدیم باعث کاهش مصرف انرژی خردایش شده است.



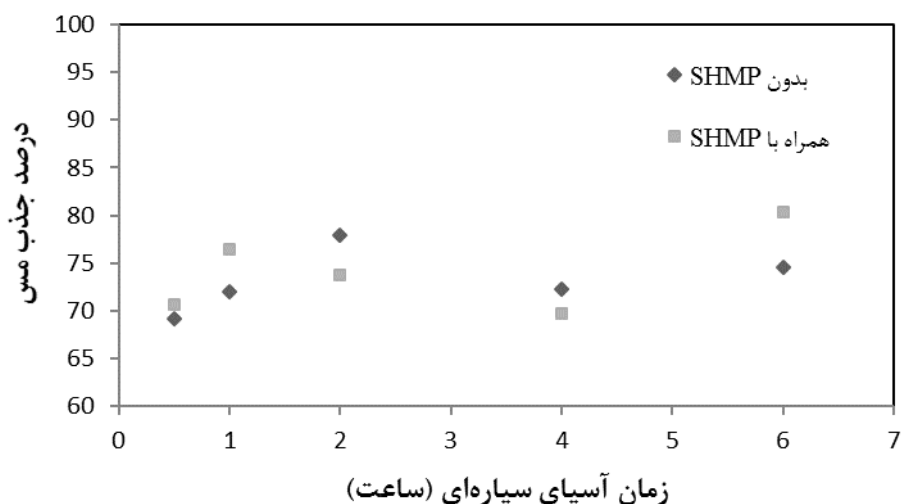
شکل ۳- تاثیر سدیم هگزامتافوسفات روی جذب  $Ni^{2+}$ ، غلظت اولیه  $100\text{ mg/L}$ ، دما:  $20^\circ\text{C}$ ، حجم:  $100\text{ mL}$ ، مقدار جاذب:  $1\text{ g}$ ، زمان:  $30$  دقیقه.

Figure 3. The effect of sodium hexametaphosphohate on the absorption of  $Ni^{2+}$ , initial concentration:  $100\text{ mg/L}$ , temperature:  $20^\circ\text{C}$ , volume:  $100\text{ ml}$ , adsorbent amount:  $1\text{ g}$ , time:  $30\text{ minutes}$ .

روی نانوزئولیت تولید شده بدون SHMP است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که SHMP تاثیر مثبت بر جذب یون های نیکل و کادمیوم بر ذرات نانوزئولیت تهیه شده داشته است اما هیچ گونه تاثیری بر جذب یون مس نداشته است. این می تواند به این دلیل باشد که اثر شعاع یونی بزرگ مس و اندرکنش بین  $Cu^{2+}$  و  $AlO_4^-$  بر تاثیر اندرکنش بین  $Cu^{2+}$  و SHMP غلبه کرده است.

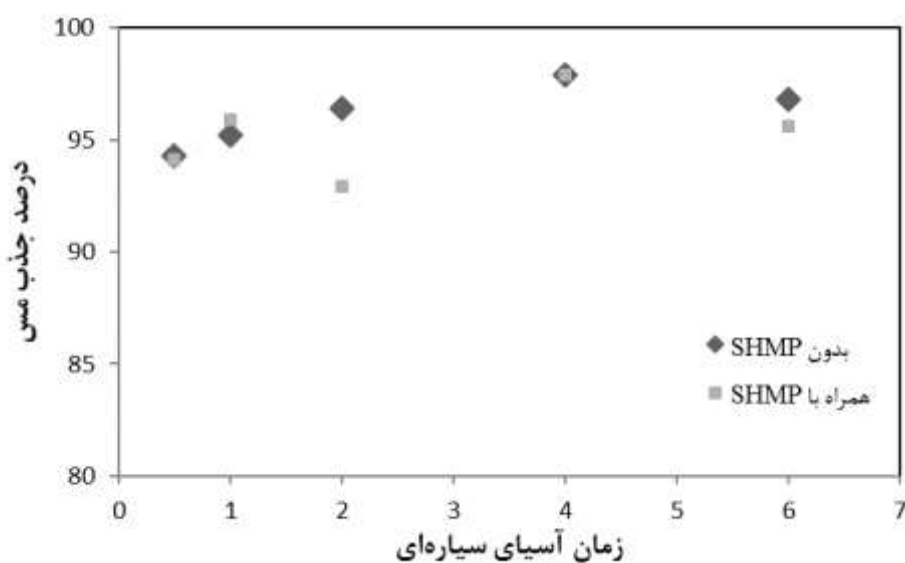
همانطور که در شکل های (۴) و (۵) نشان داده شده است، درصد جذب  $Cu^{2+}$  بر ذرات نانوزئولیت بیش از درصد جذب یون  $Cd^{2+}$  بود. این اتفاق می تواند به دو دلیل باشد: اثر جذب مس بر ساختار زئولیت بیش از کادمیوم است و اندرکنش بین یون  $Cu^{2+}$  و  $AlO_4^-$  اتفاق می افتد.

با توجه به شکل های (۳) و (۴)، درصد جذب یون های نیکل و کادمیوم بر روی نانوزئولیت تولید شده همراه SHMP، بدلیل اندرکنش آن ها با SHMP بیش از درصد جذب این دو یون بر



شکل ۴- تاثیر سدیم هگزامتافسفات بر روی جذب  $Cd^{2+}$ ، غلظت اولیه:  $\frac{100\text{mg}}{1}$ ، دما:  $20^\circ C$ ، حجم:  $100\text{ml}$ ، مقدار جاذب  $1\text{g}$ ، زمان: ۳۰ دقیقه.

Figure 4. The effect of sodium hexametaphosphate on the absorption of  $Cd^{2+}$ , initial concentration: 100 mg/l, temperature:  $20^\circ C$ , volume: 100 ml, adsorbent amount: 1 g, time: 30 minutes



شکل ۵- تاثیر سدیم هگزامتافسفات بر روی جذب  $Cu^{2+}$ ، غلظت اولیه:  $\frac{100\text{mg}}{1}$ ، دما:  $20^\circ C$ ، حجم:  $100\text{ml}$ ، مقدار جاذب:  $1\text{g}$ ، زمان: ۳۰ دقیقه.

Figure 5. The effect of sodium hexametaphosphate on the absorption of  $Cu^{2+}$ , initial concentration: 100 mg/l, temperature:  $20^\circ C$ , volume: 100 ml, adsorbent amount: 1 g, time: 30 minute.

#### نتیجه گیری

تولید شده بعنوان جاذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آنالیز سرنندی تر نشان داد که مقدار بیشتری از نمونه خردایش شده همراه سدیم هگزامتافسفات نسبت به

در این تحقیق امکان تولید نانوزئولیت از کلینوپتیلولیت طبیعی بوسیله آسیای سیاره‌ای به روش خشک بررسی شد. نمونه‌های زئولیت در مدت زمان‌های مختلف آسیا شدند و نانوزئولیت‌های



- solutions. *African Journal of Biotechnology*. 2015; 13(14).
5. Maheshwari U, Gupta S. A novel method to identify optimized parametric values for adsorption of heavy metals from waste water. *Journal of Water Process Engineering*. 2016; 9 21-26.
  6. Kushwaha AK, Gupta N, Chattopadhyaya M. Adsorption behavior of lead onto a new class of functionalized silica gel. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012.
  7. Kalantari K, Ahmad MB, Fard Masoumi HR, Shameli K, Basri M, Khandanlou R. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;49:192-198.
  8. Asokbunyarat V, van Hullebusch ED, Lens PN, Annachhatre AP, editors. Adsorption of Heavy metals from Acid Mine Drainage by Coal Bottom Ash. 4th International Conference on Research Frontiers in Chalcogen Cycle Science & Technology; 2015.
  9. Amadou I, Faucon M-P, Houben D. New insights into sorption and desorption of organic phosphorus on goethite, gibbsite, kaolinite and montmorillonite. *Applied Geochemistry*. 2022;143:105378.
  10. Zhou K, Liu Y, Yang Z, Xie T, Liu H, Zhong C. Adsorptive removal of heavy metals by a bio-based polymeric material PAO-CI from wastewater.

نمونه خردایش شده بدون آن، از سرند ۲۰ میکرون عبور می‌کند؛ زیرا این ماده بر روی سطح ذرات زئولیت جذب و در نتیجه باعث افزایش نیروهای واندروالس بین ذرات شده و بنابراین از آگلومره شدن ذرات و چسبیدن آن‌ها بهم جلوگیری کرده، بنابراین باعث ریزتر شدن ذرات و کاهش مصرف انرژی خردایش شده است. در نتیجه افزودن سدیم هگزامتافسفات سدیم تاثیر مثبت بر خردایش دارد. همچنین، تاثیر سدیم هگزامتافسفات سدیم بر روی جذب فلزات نیکل، کادمیوم و مس نشان داد که این ماده تاثیر مثبت بر جذب یون‌های نیکل و کادمیوم بر ذرات نانوزئولیت داشته اما هیچ گونه تاثیری بر جذب یون مس نداشته است. نتایج نشان دادند که نانوزئولیت‌ها بدلیل داشتن ذرات با اندازه نانو دارای مساحت سطح خارجی بزرگتر بوده و طول نفوذ کمتری برخوردارند بنابراین ظرفیت جذب آن‌ها بسیار بالا می‌باشد.

## References

1. Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008;140(2):114-131.
2. Yang J, Wei W, Pi S, Ma F, Li A, Wu D, et al. Competitive adsorption of heavy metals by extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella* sp. J1. *Bioresource technology*. 2015;196:533-539.
3. Wang X, Pei Y, Lu M, Lu X, Du X. Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica materials. *Journal of Materials Science*. 2015;50(5):2113-2121.
4. Misihairabgwi JM, Kasiyamhuru A, Anderson P, Cunningham CJ, Peshkur TA, Ncube I. Adsorption of heavy metals by agroforestry waste derived activated carbons applied to aqueous

- hydrothermal synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;136(1-3):18-24.
17. Jarosz R, Szerement J, Gondek K, Mierzwa-Hersztek M. The use of zeolites as an addition to fertilisers—A review. *Catena*. 2022;213:106125.
18. Wang L, Yang W, Xin C, Ling F, Sun W, Fang X, et al. Synthesis of nano-zeolite IM-5 by hydrothermal method with the aid of PEG and CTAB. *Materials Letters*. 2012;69:16-19.
19. Charkhi A, Kazemian H, Kazemeini M. Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*. 2010;203(2):389-396.
20. Visa M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*. 2016;294:338-347.
21. Li J, Corma A, Yu J. Synthesis of new zeolite structures. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(20):7112-7127.
22. Jo C, Lee S, Cho SJ, Ryoo R. Inside Back Cover: Synthesis of Silicate Zeolite Analogues Using Organic Sulfonium Compounds as Structure-Directing Agents (*Angew. Chem. Int. Ed.* 43/2015). *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(43):12823.
23. Hernández-Rodríguez M, Jordá JL, Rey F, Corma A. Synthesis and structure determination of a new microporous zeolite with large cavities connected by small pores. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(32):13232-13235.
24. Irannajad M, Kamran Haghighi H. Removal of Heavy Metals from Polluted Solutions by Zeolitic Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016;61:342-50.
11. Wen J, Yi Y, Zeng G. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *Journal of environmental management*. 2016;178:63-69.
12. Kim IH, Choi J-H, Joo JO, Kim Y-K, Choi J-W, Oh B-K. Development of a Microbe-Zeolite Carrier for the Effective Elimination of Heavy Metals from Seawater. *Journal of microbiology and biotechnology*. 2015;25(9):1542-146.
13. Andrejkovičová S, Sudagar A, Rocha J, Patinha C, Hajjaji W, da Silva EF, et al. The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers. *Applied Clay Science*. 2016;126:141-152.
14. Kim HS, Kim YH, Baek KT, Lim WT. Characterization of Natural Zeolite and Study of Adsorption Properties of Heavy Metal Ions for Development of Zeolite Mine. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*. 2015;28(4):299-308.
15. Ltaief OO, Siffert S, Fourmentin S, Benzina M. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. *Comptes Rendus Chimie*. 2015;18(10):1123-1133.
16. Mehdipourghazi M, Moheb A, Kazemian H. Incorporation of boron into nano-size MFI zeolite structure using a novel microwave-assisted two-stage varying temperatures

27. Burris LE, Juenger MC. Milling as a pretreatment method for increasing the reactivity of natural zeolites for use as supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*. 2016;65:163-170.
28. Kamran Haghghi H, Irannajad M, MohammadJafari A. Thermodynamic and kinetic studies of heavy metal adsorption by modified nano-zeolite. *Geosystem Engineering*. 2021; 24(2): 101-113.
29. Akçay K, Sirkecioğlu A, Tatlıer M, Savaşçı ÖT, Erdem-Şenatalar A. Wet ball milling of zeolite HY. *Powder Technology*. 2004;142(2-3):121-128.
- Adsorbents: a Review. *Environmental Processes*. 2021;8(1):7-35.
25. Šiljeg M, Stefanović ŠC, Mazaj M, Tušar NN, Arčon I, Kovač J, et al. Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009;118(1-3):408-415.
26. Mukhtar N, Borhan M, Rusop M, Abdullah S, editors. Effect of Milling Time on Particle Size and Surface Morphology of Commercial Zeolite by Planetary Ball Mill. *Advanced Materials Research*; 2013: Trans Tech Publ.