

## تأثیر پیش تیمارهای حرارتی و pH بر راندمان حذف کادمیوم، کبالت و روی از محلول‌های چند یونی با استفاده از کانی سپیولیت

رامین سمیعی فرد<sup>۱</sup>

احمد لندی<sup>۲</sup>

سعید حجتی<sup>۳\*</sup>

[s.hojati@scu.ac.ir](mailto:s.hojati@scu.ac.ir)

ناهید پوررضا<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۱/۲۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۱۶

### چکیده

**زمینه و هدف:** کانی‌های رسی مانند سپیولیت به دلیل دارا بودن بار الکتریکی و سطح ویژه بالا از توانایی زیادی جهت حذف فلزات سنگین از محیط زیست برخوردار می‌باشند. مطالعات اندکی در رابطه با سنجش توانایی این کانی‌ها جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های چندیونی صورت گرفته است. هدف این مطالعه بررسی توانایی کانی سپیولیت منطقه فریمان جهت حذف عناصر کادمیوم، کبالت و روی از محلول‌های آلوده با کادمیوم، کبالت و روی و تأثیر عوامل مختلف شامل زمان تماس، pH اولیه محلول و اعمال پیش تیمارهای حرارتی (۱۵۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد) بر روند جذب این عناصر بود.

**روش بررسی:** تمامی آزمایش‌ها با ۳ تکرار در ۱۱ زمان از ۵ تا ۲۸۸۰ دقیقه و در دو pH برابر با ۴ و ۵ انجام شدند. پس از اندازه‌گیری میزان باقیمانده‌ی هر کدام از این عناصر در محلول‌های آزمایشی با استفاده از دستگاه جذب اتمی، نتایج به دست آمده با مدل‌های سینتیکی درجه اول، درجه دوم و پخشیدگی درون‌ذره‌ای برازش داده شدند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان دادند که پتانسیل جذب این عناصر توسط کانی سپیولیت، وابسته به زمان تماس بین جاذب و محلول، pH و خصوصیات فیزیکوشیمیایی عناصر جذب شونده می‌باشد، به گونه‌ای که با افزایش زمان تماس بین کانی و محلول حاوی فلزات سنگین، فرآیند جذب روند افزایشی داشته و ترتیب حداکثری جذب این عناصر به صورت  $Co > Zn > Cd$  گزارش گردید. به علاوه، داده‌های

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران.

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

۳- (مسئول مکاتبات): دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران.

۴- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران.

آزمایشی بیشترین هماهنگی را با مدل سینتیکی مرتبه دوم نشان دادند. نتایج نشان داد که استفاده از نمونه‌های حرارت دیده کانی سپیولیت نسبت به نمونه‌های طبیعی موجب افزایش راندمان جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی می‌گردد.

**بحث و نتیجه‌گیری:** استفاده از پیش تیمارهای حرارتی راهکار مناسبی به منظور افزایش جذب سطحی فلزات مورد مطالعه از محلول‌های آلوده می‌باشد. همچنین، این مطالعه نشان داد استفاده از کانی سپیولیت در pH ۵ نسبت به ۴ باعث افزایش راندمان حذف فلزات سنگین می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** سپیولیت، سینتیک، کادمیوم، کبالت، روی.

## **Effects of Heating Pretreatments and pH on Removal Efficiency of Cadmium, Cobalt and Zinc from Multi-Ionic Solutions using Sepiolite Mineral**

**Ramin Samiei Fard** <sup>1</sup>

**Ahmad Landi** <sup>2</sup>

**Saeid Hojati** <sup>3\*</sup>

[s.hojati@scu.ac.ir](mailto:s.hojati@scu.ac.ir)

**Nahid Pourreza** <sup>4</sup>

### **Abstract**

**Background and Objective:** Due to electrical charge and high specific surface area, clay minerals, such as sepiolite, are widely used for the removal of heavy metals from environment. However, limited information is available to identify their ability for heavy metals removal from multi-ionic solutions. This study was conducted to determine the ability of Fariman sepiolite for the removal of Cd, Co, and Zn from aqueous solutions, and the effect of different factors, such as contact time and initial solution pH, as well as application of heating pretreatments (150 and 250 C°) on adsorption process of the mentioned elements. .

**Method:** All the experiments were done in 11 contact times from 5 to 2880 minutes, in three replications and at pH values of 4 and 5. After determining the remained amounts of each heavy metal in the centrifuged suspension solutions by atomic absorption machine, the experimental data were fitted by pseudo first order, pseudo second order, and intraparticle diffusion kinetic models.

**Findings:** The results showed that the adsorption potential of the heavy metals depended on contact time, solution pH, and physicochemical characteristics of the elements. Accordingly, by increasing the contact time and pH of solutions, adsorption rate of the heavy metals increased in an order of Co>Zn>Cd. Moreover, the results illustrated that application of heat treated sepiolite particles, compared to natural sepiolite, increases the removal efficiency of the heavy metals from aqueous solutions.

**Conclusion:** Results illustrated that application of heating pretreated sepiolite leads to greater removal of heavy metals in the solutions studied. Besides, greater efficiency in removal of heavy metals would be attained in pH= 5 as compared to pH=4.

**Keywords:** Sepiolite, Kinetic, Cd, Co, Zn.

---

1- MSc Student, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran.

2- Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran.

3- Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran.

\* (Corresponding Author)

4- Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran.

## مقدمه

در چند قرن گذشته، رس‌ها به دلیل خواص‌شان برای تولید مواد ساختمانی و سرامیک‌ها استفاده می‌شدند. در قرن اخیر، رس‌ها بخش مهمی از فن‌آوری صنایع گردیده‌اند، به طوری که نقش مهمی در فرآیندهای تولیدی دارند. این کاربردها به ویژگی‌هایی از قبیل خصوصیات شیمیایی رس‌ها، سطوح خارجی و داخلی و همچنین شکل و اندازه آن‌ها بستگی دارد (۱).

از آن‌جا که فلزات سنگین خاصیت تجمع پذیری در بافت‌های زنده و عدم تجزیه پذیری و نیز مقاومت در برابر تغییرات بیولوژیکی را دارا می‌باشند، لذا شناسایی و کنترل میزان حضور آن‌ها در آب بسیار مهم می‌باشد. بنابراین باید راهکارهایی جهت کاهش خطرات آلودگی این عناصر در خاک و به دنبال آن به حداقل رسانی اثرات این مواد روی گیاهان، جانوران، کیفیت آب و به دنبال آن خطرات تهدید کننده‌ی سلامتی انسان، اتخاذ شود. روش‌های مختلفی جهت تثبیت آلاینده‌ها در خاک وجود دارد که اساس آن‌ها غیر قابل تحرک نمودن آلاینده‌ها توسط واکنش‌گرهای مناسب می‌باشد (۲).

جذب آلاینده‌ها روی سطح کانی‌ها، تشکیل کمپلکس‌های پایدار با لیگاندهای آلی، رسوب سطحی و تبادل یونی، به‌عنوان سازوکارهای اصلی در کاهش تحرک فلزات، آبشویی و زیست‌فراهمی آن‌ها معرفی شده‌اند (۳). آن‌چه که در زمینه تجمع فلزات سنگین در خاک اهمیت دارد این است که تهدید آلاینده‌های فلزی از زمان ورود به بافت‌های گیاهی، آب‌های سطحی و زیر زمینی و در نهایت زنجیره غذایی آغاز می‌شود. البته باید توجه داشت که خطرات و پیامدهای آبشویی فلزات سنگین و جذب آن‌ها توسط گیاهان به تعادل فرآیندهای جذب و واجذب فلزات بین فازهای محلول و جامد خاک بستگی دارد. از این رو پتانسیل سمیت زدایی فلزات سنگین در خاک، به ترکیب خاک به ویژه مقدار و نوع کانی‌های رسی، مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز بستگی دارد (۴).

با توجه به ظرفیت بالای کانی‌های رسی در جذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی، می‌توان از آن‌ها برای حذف این آلاینده‌ها

استفاده کرد. سیپولیت نوعی کانی رسی شبیه زئولیت است که ظاهری فیبر مانند داشته و از دسته سیلیکات‌های منیزیم آبدار محسوب می‌شود. سیپولیت دارای سطح ویژه گسترده‌ای به اندازه بیش از ۲۰۰ متر مربع بر گرم می‌باشد (۲ و ۵). به خاطر چنین ساختار ویژه‌ی فیبرمانندی، یون‌های آلی و غیر آلی می‌توانند به ساختار آن نفوذ کنند (۶). از آن‌جایی که این کانی می‌تواند بیشتر از ۲۵۰ درصد از وزن خود آب جذب کند، در مطالعات جذب استفاده‌ی فراوانی دارد. لازارویچ و همکاران (۷) جذب سرب، کادمیم و استرانسیم روی سیپولیت طبیعی و فعال شده با اسید را در صربستان مورد مطالعه قرار دادند. ظرفیت جذب سیپولیت نشان داد که این کانی برای حذف سرب، کادمیم و استرانسیم از آب‌های آلوده موثر است و میزان نگهداری کاتیون‌های مذکور توسط این کانی در مطالعه فوق‌الذکر به‌صورت  $Pb > Cd > Sr$  گزارش شد. کواکئوبا (۴) نیز در مطالعه‌ی جذب سطحی عناصر کادمیوم، کروم و منگنز را توسط یک نمونه کانی سیپولیت منطقه اسکیشهر ترکیه مورد بررسی قرار داد. نتایج این مطالعه بیان کرد که کانی سیپولیت تمایل بیشتری برای جذب یون‌های کروم و کادمیوم در مقایسه با منگنز دارد. در همین ارتباط مشاهده شد که جذب کروم در مقایسه با کادمیوم سریعتر صورت خواهد گرفت.

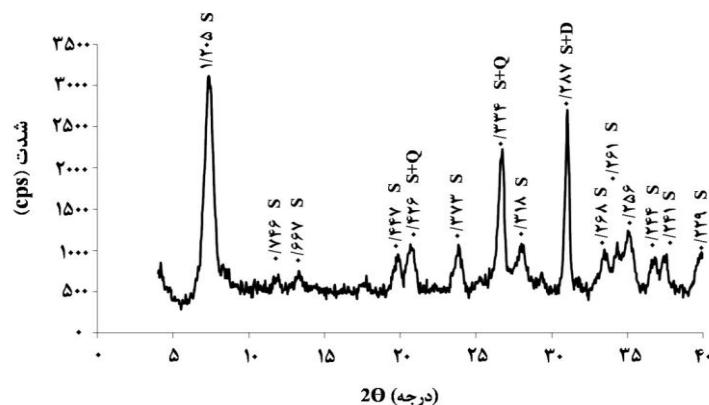
میزان جذب تابع شرایط آزمایشگاهی از جمله مقدار جاذب، pH، دما و قدرت یونی است. حجتی و خادمی (۸) توانایی سیپولیت طبیعی منطقه فریمان را در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی بررسی و گزارش نمودند که میزان ۸ گرم کانی سیپولیت در هر لیتر محلول‌های حاوی ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم منجر به حذف تقریباً کامل کادمیوم از محیط شد. اخیراً ذخایر کانی سیپولیت در کشور در مناطق شمال شرقی و مرکزی ایران دیده شده است (۹). لذا با توجه به این‌که تاکنون مطالعات کمی در ارتباط با کانی سیپولیت ایرانی انجام گرفته، اجرای مطالعات کانی‌شناسی و نیز پژوهش‌های مربوط به توانایی جذب و واجذب عناصر و آلاینده‌های مختلف توسط این کانی ضروری است. بنابراین، پژوهش حاضر به منظور

آب مقطر تهیه گردید و به منظور آگاهی از میزان خلوص کانی سپیولیت و شناسایی کانی‌های همراه نمونه پودری تهیه شده از مرحله قبل با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس فیلیپس (مدل PW 1840) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج، حضور کانی سپیولیت را به عنوان فاز اصلی و کانی‌های کوارتز و دولومیت را به صورت همراه نشان داد (شکل ۱). به علاوه، برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه سپیولیت مورد استفاده شامل ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه نمونه‌های کانی به ترتیب با استفاده از روش‌های استات آمونیوم در  $\text{pH} = 7/2$  (۱۰) و روش BET-N<sub>2</sub> (۱۱) تعیین گردید.

بررسی تأثیر pH برابر با ۴ و ۵ و اعمال پیش تیمارهای حرارتی  $150^\circ\text{C}$  و  $250^\circ\text{C}$  (به مدت ۴ ساعت در کوره الکتریکی) بر مقدار جذب عناصر سنگین کادمیوم، کبالت و روی از محلول‌های چند یونی حاوی این عناصر توسط کانی سپیولیت ایرانی انجام شد.

### مواد و روش‌ها

کانی سپیولیت مورد استفاده در این پژوهش از معدن الباتو در حوالی شهرستان فریمان تهیه گردید. نمونه‌های معدنی پس از انتقال به آزمایشگاه ابتدا هوا خشک شده و پیش از استفاده در مطالعات جذب از الک ۵۳ میکرون (۲۷۰ مش) عبور داده شدند. در این مرحله برای اطمینان از حصول به اندازه‌های کمتر از ۵۳ میکرون سوسپانسیونی با غلظت ۱:۵۰۰ از نمونه کانی:



شکل ۱- پراش نگاشت پرتو ایکس کانی سپیولیت مورد استفاده (S = سپیولیت، Q = کوارتز، D = دولومیت). اعداد قله‌ها بر حسب نانومتر ارایه شده‌اند.

**Figure 1-X-ray diffraction patterns of sepiolite used in the study (S = sepiolite; Q = quartz, D = dolomite). Values shown on peaks are in nanometers.**

جداگانه محلول‌های ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آماده گردید. سپس از هر کدام از فلزات کادمیوم، کبالت و روی محلولی با غلظت ۱۶۰ میلی گرم بر لیتر آماده و پس از اختلاط، محلول چند عنصری با غلظت نهایی ۴۸۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. لازم به توضیح است محلول‌های آزمایشی با استفاده از نمک کلروره هر عنصر تهیه شدند.

### آزمایش‌های جذب

برای تعیین توان جذب فلزات سنگین مورد مطالعه در آزمایش و اثرات رقابتی آن‌ها در روند جذب این عناصر توسط کانی

### آماده سازی نمونه‌های کانی حرارت دیده

برای این منظور کانی‌های پودر شده در اندازه‌های کمتر از ۵۳ میکرون، به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۵۰ و ۲۵۰ درجه سانتی-گراد درون کوره الکتریکی قرار داده شدند و پس از اعمال پیش تیمار حرارتی، مجدداً درون دسیکاتور قرار گرفتند تا از جذب رطوبت هوا توسط آن‌ها جلوگیری به عمل آید.

### آماده‌سازی محلول‌های آزمایشی

به منظور تهیه محلول‌های آزمایشی با غلظت مورد نظر، از هر کدام از فلزات سنگین کادمیوم، کبالت و روی، به طور

کشور استرالیا) اندازه گیری شد.

### مدل های سینتیکی جذب سطحی

بعضی از متداول ترین مدل های سینتیکی که در مطالعات جذب سطحی فلزات سنگین به کار می روند شامل مدل های سینتیکی مرتبه ی اول کاذب، مرتبه ی دوم کاذب و مدل پخشیدگی درون ذره ای می باشد (۱۲) که ذیلاً به آن ها اشاره می شود.

### مدل سینتیکی مرتبه ی اول

شکل خطی این مدل سینتیکی را که برای اولین بار توسط لاگرگرن در سال ۱۸۹۸ ارایه شد، می توان به صورت زیر نوشت:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (2)$$

در این معادله (رابطه ۲)،  $Q_e$  و  $Q_t$  (میلی گرم بر گرم) به ترتیب مقدار یون های فلزی جذب شده بر روی جذب شونده در شرایط تعادل و در هر زمانی غیر از زمان تعادل می باشند.  $k_1$  (بر دقیقه) نیز سرعت ثابت جذب مرتبه ی اول است. در این معادله مقادیر  $k_1$  و  $Q_e$  را به ترتیب می توان از روی شیب و عرض از مبدا نمودار  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  در مقابل زمان تماس ( $t$ ) به دست آورد (۱۳).

### مدل سینتیکی مرتبه ی دوم

این مدل سینتیکی اولین بار توسط هو و مک کای (۱۹۹۹) ارایه گردیده است (۱۴). شکل خطی معادله ی سینتیکی مرتبه ی دوم به صورت زیر می باشد:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3)$$

که در این رابطه (رابطه ۳)  $K_2$  ثابت سرعت در مدل سینتیکی مرتبه ی دوم (بر حسب گرم بر میلی گرم بر دقیقه) می باشد. لازم به توضیح است که در این مدل مقادیر  $Q_e$  و  $k_2$  را به ترتیب می توان از روی شیب نمودار  $t/Q_t$  در مقابل زمان تماس ( $t$ ) به دست آورد (۱۴).

### مدل پخشیدگی درون ذره ای

این مدل سینتیکی که مقدار و سرعت جذب را در زمان محاسبه می کند اولین بار توسط موریس و وبر (۱۵) ارایه شده است و به صورت زیر بیان می گردد:

سپیولیت و هم چنین برای بررسی تأثیر اعمال پیش تیمار حرارتی بر کانی سپیولیت و نیز pH محلول در پروسه ی جذب، مقدار ۰/۳ گرم کانی، به همراه ۳۰ میلی لیتر از محلول با غلظت ۴۸۰ میلی گرم بر لیتر عناصر کادمیوم، کبالت و روی درون ظروف پلی اتیلن ریخته شد تا سوسپانسیون های تهیه شده در زمان های تماس مختلف، درون شیکر با هم مخلوط شوند و روند جذب این عناصر توسط کانی سپیولیت مورد بررسی قرار گیرد. پس از برقراری تعادل، تفاضل مقدار اولیه جذب شونده (غلظت اولیه) و مقدار باقی مانده (غلظت نهایی) مقدار ماده ی جذب شده به وسیله جذب کننده را تعیین می نماید رابطه (۱).

$$Q_e = \frac{[(C_0 - C_e)] \cdot V}{M} \quad (1)$$

در این رابطه،  $Q_e$  عبارتست از مقدار ماده جذب شده بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی ماده جذب شونده بر حسب میلی گرم در لیتر،  $V$  حجم محلول بر حسب میلی لیتر و  $W$  وزن ماده جذب شده بر حسب کیلوگرم می باشد (۴).

### زمان تماس

آزمایشات سینتیک جذب کادمیوم، کبالت و روی، توسط کانی های سپیولیت مورد آزمایش در فواصل زمانی مختلف شامل ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه و در محلول های آلوده با غلظت ۴۸۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم، کبالت و روی انجام شد. همه آزمایشات در سه تکرار و در دو pH ۴ و ۵ به طور جداگانه انجام گرفت. در این مرحله از آزمایشات با رعایت نسبت ۱:۱۰۰ جامد به محلول، درون هر ظرف مقدار ۰/۳ گرم کانی پودر شده و ۳۰ میلی لیتر از محلول حاوی آلاینده های کادمیوم، کبالت و روی در تماس با یکدیگر قرار گرفتند. پس از آن سوسپانسیون تهیه شده به مدت مورد نظر با شدت ۳۵۰ دور در دقیقه شیک شده و سپس به مدت ۱۰ دقیقه با شدت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید تا کانی از سوسپانسیون جدا شود. سپس در محلول صاف رویی غلظت های هر کدام از عناصر کادمیوم، کبالت و روی به وسیله ی دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA (ساخت

حرارتی و pH محلول در سطح احتمال ۱ درصد بر میزان جذب فلزات سنگین مورد مطالعه توسط کانی سیپولیت، معنی دار بوده است. با توجه به این که سطح ویژه یکی از عوامل موثر بر قابلیت جذب عناصر توسط کانی‌ها است؛ لذا برای بررسی اثر پیش تیمار حرارتی بر سطح ویژه کانی سیپولیت، نمونه‌های مورد مطالعه به روش  $N_2$ -BET و با استفاده از دستگاه Belsorb Mini II (ساخت کشور ژاپن) در آزمایشگاه گروه فیزیک دانشگاه صنعتی شریف مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که اعمال پیش تیمار حرارتی منجر به افزایش سطح ویژه کانی سیپولیت از ۱۷۹/۹ متر مربع بر گرم در نمونه حرارت ندیده به ۲۸۴/۳ و ۳۲۸/۵ متر مربع بر گرم به ترتیب در نمونه‌های حرارت دیده تا دمای ۱۵۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد شده است.

$$Q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4)$$

در این معادله (رابطه ۴)  $k_i$  ثابت سرعت پخشیدگی درون‌ذره‌ای بر حسب میلی‌گرم بر گرم بر ریشه‌ی دوم زمان و  $C$  نیز عرض از مبدا نمودار حاصل می‌باشد (۱۵).

### تجزیه و تحلیل‌های آماری

آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش، در غالب طرح بلوک‌های کاملاً تصادفی انجام شدند. جهت تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده، از نرم افزار آماری SAS استفاده گردید.

### بحث و بررسی

#### اثر پیش تیمارهای حرارتی و pH بر جذب فلزات

جدول (۱)، نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای مورد مطالعه را بر روند جذب عناصر کادمیوم، کبالت و روی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اثر پیش تیمارهای

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس اثرات تیمارهای مختلف بر جذب ( $Q_t$ ) عناصر سنگین توسط کانی سیپولیت در آزمایشات سینتیک جذب.

Table 1- Analysis of variance (ANOVA) of the effects of different treatments on sorption ( $Q_t$ ) of selected heavy metals onto sepiolite in kinetic experiments

ارزش F		میانگین مربعات				درجه آزادی	منبع تغییرات
روی	کبالت	کادمیوم	روی	کبالت	کادمیوم		
۳۰/۹۲**	۴/۱۵*	۶۳/۴۳**	۴۱/۰۹**	۹/۱۱*	۳۰/۶۱**	۲	پیش تیمار حرارتی
۹۹/۸۲**	۳۸۰/۱۲**	۷۲/۵۷**	۱۳۲/۶۶**	۸۳۸/۸۸**	۳۵/۰۲**	۱	pH
۰/۰۳ <sup>ns</sup>	۰/۱۰ <sup>ns</sup>	۱/۴۰ <sup>ns</sup>	۰/۰۳ <sup>ns</sup>	۰/۲۲ <sup>ns</sup>	۰/۶۸ <sup>ns</sup>	۲	پیش تیمار حرارتی × pH
			۱/۳۳	۲/۲۰	۰/۴۸	۱۹۲	خطا
۲۱/۲۷	۱۵/۹۶	۲۱/۵۸	۲۱/۲۷	۱۵/۹۶	۲۱/۵۸	-	ضریب تغییرات

<sup>ns</sup> فاقد تفاوت معنی دار و \* و \*\* به ترتیب بیانگر معنی داری در سطح احتمال ۰/۰۵، ۰/۰۱ می‌باشد.

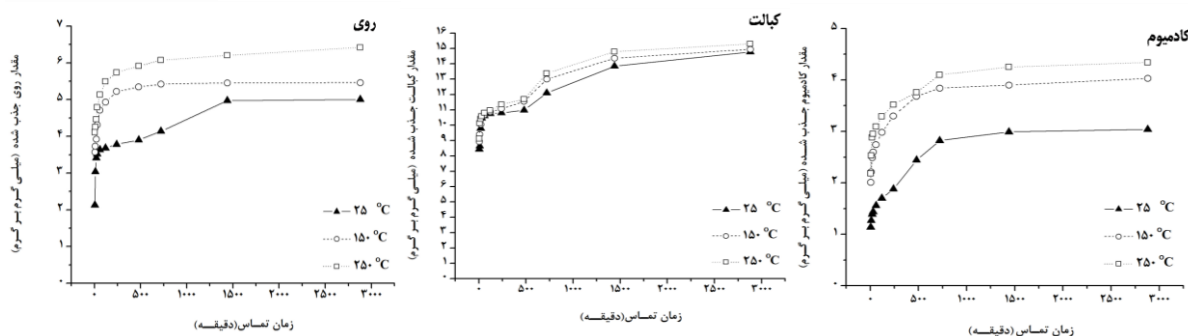
### اثر زمان تماس

توسط کانی‌های مورد مطالعه فرآیندی چند مرحله‌ای است که در ابتدای انجام آزمایش سریع می‌باشد و سپس از سرعت جذب فلزات سنگین توسط کانی کاسته می‌شود. چنین نتایجی در مطالعات بکتاش و همکاران (۱۶)، نیز گزارش گردید. این افزایش و به دنبال آن کاهش سرعت جذب عناصر سنگین با

شکل (۲)، نتایج تأثیر زمان تماس بر روند جذب عناصر کادمیوم، کبالت و روی را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس میزان جذب کلیه فلزات مورد مطالعه توسط کانی سیپولیت افزایش می‌یابد. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهند که فرآیند جذب فلزات روی، کادمیوم و کبالت

گذشت زمان را می توان به این صورت توجیه نمود که در ابتدای واکنش که هنوز جذب زیادی صورت نگرفته، جایگاه های جذبی فعال بیشتری در اختیار یون های موجود در محلول آبی قرار دارد و با گذشت زمان، این جایگاه ها به تدریج توسط یون های فلزات سنگین اشغال شده و از میزان جذب فلزات مورد مطالعه توسط کانی کاسته می شود. نتایج مشابهی توسط گوئرا و همکاران (۱۷) و نیز کلیسیلیگلو و آراس (۱۸)، گزارش شده است. اسدیری و همکاران، (۱۹) نیز بیان نمودند که با افزایش زمان تماس بین کانی با فلزات سنگین سرب، کادمیوم، مس و روی، میزان جذب این فلزات افزایش خواهد یافت. نتایج هم چنین نشان می دهد که میزان جذب عناصر مورد مطالعه توسط نمونه های سیپولیت حرارت دیده نسبت به نمونه های بدون پیش تیمار حرارتی، به طور چشم گیری افزایش یافته است که علت آن را می توان به افزایش سطح ویژه و افزایش

سطوح فعال جذب در کانی با اعمال حرارت مربوط دانست. برازش داده های آزمایشی با مدل های سینتیکی درجه اول و درجه دوم کاذب و مدل پخشیدگی (جدول ۲) درون ذره ای نشان داد که در همه ی پیش تیمارهای حرارتی و pH های مورد مطالعه، داده های آزمایشی بیشترین هماهنگی را با مدل سینتیکی درجه دوم دارند. از طرفی نتایج این مطالعه حاکی از آن است که پارامتر  $Q_e$  (مقدار جذب) برای عنصر کبالت در هر دو pH مورد مطالعه بیشترین مقدار بوده و پس از آن عناصر روی و کادمیوم به ترتیب در رتبه های بعدی قرار دارند. به علاوه، پارامتر  $k_T$  (سرعت ثابت جذب) به ترتیب برای کبالت، روی و سپس کادمیوم بیشترین مقادیر را دارد که نشان می دهد عنصر کبالت در این سطح غلظت و در هر دو pH مورد مطالعه با سرعت بیشتری نسبت به دو عنصر دیگر جذب شده است.



شکل ۲- اثر زمان تماس و اعمال پیش تیمارهای حرارتی بر روند جذب عناصر مورد مطالعه از محلول (pH=5)

Figure 2- Effects of contact time and heating pretreatments on sorption status of studied elements from solution (pH=5)

اثر pH اولیه محلول بر جذب عناصر سنگین pH محلول عامل بسیار مهمی در کنترل فرآیند جذب یون های فلزی توسط رس ها از محلول های آبی می باشد. جدول (۲) و شکل (۳) تاثیر pH اولیه محلول را بر روند جذب عناصر مورد مطالعه نشان می دهد. بر این اساس، با افزایش pH محلول های آزمایشی از ۴ به ۵، راندمان حذف یون های کبالت توسط کانی سیپولیت از ۵۵/۳ درصد به ۹۴/۲ درصد افزایش، ولی راندمان حذف کادمیوم و روی به ترتیب از ۲۸/۳ به ۲۳/۸ و ۵۲/۵ به ۳۵/۳ درصد، کاهش می یابد. اعتقاد بر این است که در

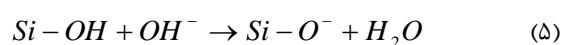
pH های پایین که غلظت  $H_3O^+$  زیاد است، یون های هیدروژن با عناصر فلزی موجود در محلول برای اشغال مکان های جذب کانی رقابت می کنند و زمانی که pH محلول افزایش می یابد، تعادل بیشتری بین  $H_3O^+$  و  $OH^-$  ایجاد شده و یون های فلزی بیشتری جذب کانی می شوند (۲۰). از سوی دیگر با افزایش pH محلول، ممکن است بعضی از یون های فلزی موجود با یون های هیدروکسید ( $OH^-$ ) تشکیل رسوب داده و این امر باعث کاهش جذب آن ها توسط کانی های رسی گردد (۲۱ و ۲۲). لازم به توضیح است که با تغییر pH محلول،



کاتیونی بزرگتر، بیشتر است (۲۷ و ۲۸). بیشتر بودن مقادیر جذب یون‌های فلزی کوچکتر در مقایسه با یون‌های بزرگتر، بر پایه‌ی این فرض استوار است که کاتیون‌های کوچک، هم می‌توانند درون شبکه‌های کانی نفوذ کنند و هم می‌توانند در مکان‌های تبادل کانی جذب شوند. بر این اساس، به نظر می‌رسد تمایل بیشتر کانی سپیولیت به جذب یون کبالت نسبت به یون‌های روی و کادمیوم نیز به واسطه کوچکتر بودن شعاع یونی آن باشد. هم‌چنین با افزایش pH و افزایش میزان بارهای الکتریکی موجود بر سطح کانی سپیولیت تمایل کانی به جذب کبالت نسبت به دو عنصر روی و کادمیوم افزایش یافته و احتمالاً به دلیل واکنش بین یون‌های کادمیوم و روی با یون‌های هیدروکسیل موجود در محلول و ترسیب بخشی از این یون‌ها به صورت هیدروکسید کادمیوم و روی، جذب این عناصر توسط کانی سپیولیت کاهش یافته است. با این حال به مطالعات تکمیلی در این رابطه نیاز است.

هم‌چنین نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با اعمال حرارت بر روی کانی سپیولیت، به دلیل حذف آب زئولیتی از ساختار این کانی، سطح ویژه و توان جذبی آن افزایش یافته و در نتیجه، کانی ظرفیت بیشتری برای جذب عناصر پیدا می‌کند (شکل ۴)، به طوری که کانی حرارت دیده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد توانایی بیشتری جهت جذب عناصر مورد مطالعه نسبت به کانی حرارت دیده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و کانی بدون پیش تیمار حرارتی نشان داد. بر این اساس راندمان حذف کبالت، کادمیوم و روی به ترتیب از ۷۰/۱، ۲۱/۱ و ۳۹/۶ درصد در نمونه‌های تیمار شده با کانی حرارت ندیده به ۸۰/۳، ۳۰ و ۴۸/۷ درصد در نمونه‌های تیمار شده با کانی حرارت دیده تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. گزنالس پراداس و همکاران (۲۹) در آزمایشی با استفاده از سپیولیت منطقه‌ی آلمریا در کشور اسپانیا نشان دادند که با اعمال تیمارهای حرارتی ۱۱۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به کانی سپیولیت، ظرفیت جذبی این کانی افزایش یافت و کانی سپیولیتی که تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دیده بود، بیشترین مقادیر فلزات سنگین سرب، کبالت و کادمیوم را از

چگالی بار بر روی سطوح کانی‌های مورد مطالعه نیز تغییر می‌کند. مطالعات نشان داده است که کانی‌های رسی دارای بار الکتریکی عمدتاً از نوع منفی هستند که بخشی از این بار الکتریکی تحت عنوان بار وابسته به پی‌اچ بوده و با تغییر پی‌اچ توزیع بار الکتریکی در کانی‌های رسی تغییر می‌یابد (۲۳). در واقع با افزایش pH، گروه‌های عامل موجود بر سطح کانی‌های رسی دپروتونه شده و مقدار بار الکتریکی منفی در سطح کانی طبق رابطه (۵) افزایش (۲۴) و تمایل کانی‌ها به جذب یون‌های فلزی افزایش می‌یابد.



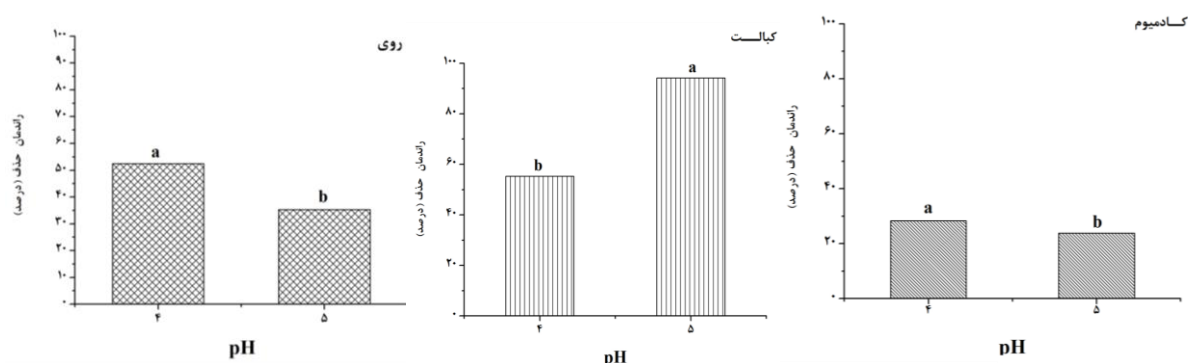
درواقع هرچه قدر که pH محلول اسیدی تر باشد، جذب کبالت بیشتر به صورت یون‌های آزاد ( $Co^{2+}$ ) صورت می‌گیرد و فقط مقادیر بسیار ناچیزی از این عنصر به شکل گونه‌های  $Co(OH)^+$  و  $Co(OH)_2$  جذب می‌شوند که در این زمینه مطالعه‌ی یوزر و همکاران (۲۵)، درستی این ادعا را اثبات می‌کند. ایشان نقش pH در جذب سطحی یون‌های  $Co^{2+}$  را از محلول‌های آبی توسط جاذب‌های مختلف مطالعه کردند و نشان دادند که سپیولیت در مقایسه با سایر کانی‌ها کارآمدتر بوده و در محدوده pH ۵ تا ۸ بیشترین کارایی را دارد. آن‌ها مهم‌ترین عامل این تفاوت را به توانایی منیزیم موجود در صفحه اکتاهدرال سپیولیت از نظر تبادل با یون کبالت نسبت دادند که در pH برابر ۵ یون منیزیم بیشترین میزان حلالیت را دارد. بریگاتی و همکاران (۲۶)، نشان دادند که کانی سپیولیت می‌تواند مقادیر قابل ملاحظه‌ای از یون‌های  $Cd^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Co^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  را از محلول‌های آبی جذب و نگهداری کند. ایشان هم‌چنین نشان دادند که ویژگی‌هایی از قبیل pH و قدرت یونی محلول، غلظت و اندازه‌ی یون‌ها نقش مهمی را در روند جذب این عناصر بر روی کانی سپیولیت ایفا می‌کنند و با توجه به ساختار شیمیایی این کانی، جذب و نگهداری فلزات سنگین توسط آن‌ها، از فرآیندهای جذب و تبادل یونی تبعیت می‌کند. مطالعات نشان داده است که سهم جذب فلزات سنگین توسط کانی سپیولیت برای فلزات سنگین با اندازه‌های کوچکتر (شعاع یونی کوچکتر)، در مقایسه با فلزات با شعاع

محللول آبی مورد آزمایش جذب نمود. در تحقیقی که توسط میورا و همکاران، (۳۰) بر روی یک نمونه کانی سپیولیت چینی صورت گرفت، مشخص شد که با افزایش حرارت اعمال شده بر روی این کانی از حدود دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به بالا، توان جذبی این کانی به تدریج افزایش خواهد یافت.

جدول ۲- نتایج برازش مدل‌های سینتیکی جذب عناصر توسط کانی سپیولیت در تیمارهای حرارتی مختلف (غلظت ۴۸۰ میلی گرم بر لیتر)

Table 2- Correlation results of kinetic models fitting on absorption of elements by sepiolite in different thermal treatments (at concentration of 480 mg/l)

عنصر	pH	مدل درجه اول			مدل درجه دوم			مدل پخشیدگی درون ذره‌ای			
		R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	C	K <sub>i</sub>	
		-	mg g <sup>-1</sup>	min <sup>-1</sup>	-	mg g <sup>-1</sup>	mg min g <sup>-1</sup>	-	mg g <sup>-1</sup>	g min <sup>0.5</sup> g <sup>-1</sup>	
		-	l <sup>1</sup>	l <sup>1</sup>	-	l <sup>1</sup>	l <sup>1</sup>	-	l <sup>1</sup>	l <sup>1</sup>	
بدون اعمال پیش تیمار حرارتی											
	۴	۰/۸۷۳	۰/۸۵	۰/۰۰۱	۰/۹۹۹	۳/۶۶	۰/۰۵۳	۰/۹۹۹	۳/۰۴	۰/۰۱۳	Cd
	۵	۰/۸۷۲	۱/۵۰	۰/۰۰۱	۰/۹۹۷	۳/۰۹	۰/۰۱۶	۰/۸۳۷	۲/۶۴	۰/۰۰۷	
	۴	۰/۹۸۸	۱/۵۶	۰/۰۰۱	۰/۹۹۹	۷/۷۵	۰/۰۸۱	۰/۸۷۵	۶/۶۸	۰/۰۲۲	Co
	۵	۰/۹۳۹	۲/۲۸	۰/۰۰۱	۰/۹۹۵	۱۴/۷۰	۰/۰۱۸	۰/۹۳۹	۹/۶۲	۰/۰۹۶	
	۴	۰/۹۴۵	۳/۰۶	۰/۰۰۱	۰/۹۹۸	۷/۶۳	۰/۰۲۳	۰/۸۷۸	۵/۰۷	۰/۰۵۳	Zn
	۵	۰/۸۶۶	۱/۸۳	۰/۰۰۱	۰/۹۹۶	۵/۰۵	۰/۰۲۱	۰/۹۲۱	۳/۳۰	۰/۰۳۴	
با پیش تیمار حرارتی ۱۵۰ درجه سانتی گراد											
	۴	۰/۸۵۵	۱/۴۶	۰/۰۰	۰/۹۹۹	۴/۶۹	۰/۰۳۶	۰/۹۵۵	۳/۸۰	۰/۰۱۷	Cd
	۵	۰/۷۸۸	۱/۳۹	۰/۰۰	۰/۹۹۹	۴/۰۵	۰/۰۳۵	۰/۸۹۵	۳/۵۲	۰/۰۰۹	
	۴	۰/۹۶۵	۱/۸۱	۰/۰۰	۰/۹۹۹	۸/۴۷	۰/۰۴۴	۰/۹۷۴	۶/۷۹	۰/۰۳۲	Co
	۵	۰/۹۷۰	۵/۲۹	۰/۰۰۱	۰/۹۹۷	۱۵/۱۵	۰/۰۲۱	۰/۹۴۴	۹/۸۲	۰/۱۰۲	
	۴	۰/۹۲۱	۲/۸۲	۰/۰۰۱	۰/۹۹۹	۸/۴۰	۰/۰۳۲	۰/۸۸۳	۶/۵۹	۰/۰۳۶	Zn
	۵	۰/۸۲۸	۰/۷۷	۰/۰۰۲	۱	۵/۴۹	۰/۱۱۹	۰/۶۶۰	۵/۲۱	۰/۰۰۵	
با پیش تیمار حرارتی ۲۵۰ درجه سانتی گراد											
	۴	۰/۷۹۲	۱/۱۲	۰/۰۰۱	۰/۹۹۹	۵/۲۳	۰/۰۵۷	۰/۸۶۶	۴/۹۸	۰/۰۰۴	Cd
	۵	۰/۹۰۳	۱/۳۸	۰/۰۰۱	۰/۹۹۹	۴/۳۶	۰/۰۳۳	۰/۹۵۵	۳/۸۸	۰/۰۰۸	
	۴	۰/۹۵۲	۳/۸۰	۰/۰۰۱	۰/۹۹۵	۱۰/۳۱	۰/۰۲۰	۰/۹۱۱	۶/۴۲	۰/۰۷۶	Co
	۵	۰/۹۷۰	۵/۲۹	۰/۰۰۱	۰/۹۹۷	۱۵/۳۸	۰/۰۲۲	۰/۹۴۰	۹/۶۸	۰/۱۱۵	
	۴	۰/۸۹۰	۳/۵۶	۰/۰۰	۰/۹۹۸	۹/۱۷	۰/۰۲۶	۰/۹۷۰	۶/۷۰	۰/۰۴۸	Zn
	۵	۰/۸۱۳	۱/۵۸	۰/۰۰	۰/۹۹۹	۶/۴۱	۰/۰۵۰	۰/۹۲۱	۵/۴۰	۰/۰۲۰	



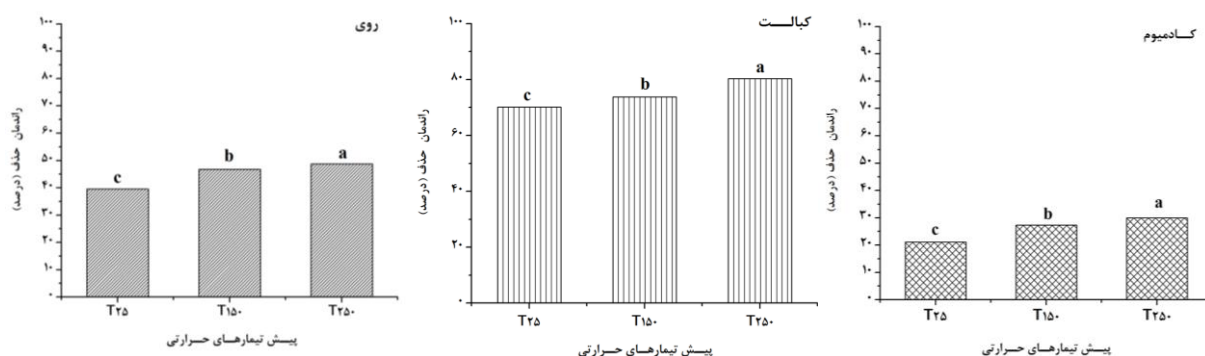
شکل ۳- تأثیر pH بر میزان جذب عناصر کادمیوم، کبالت و روی از محلول

Figure 3- Effects of pH on sorption of Cd, Co, and Zn from solution.

### سازوکار جذب عناصر مورد مطالعه

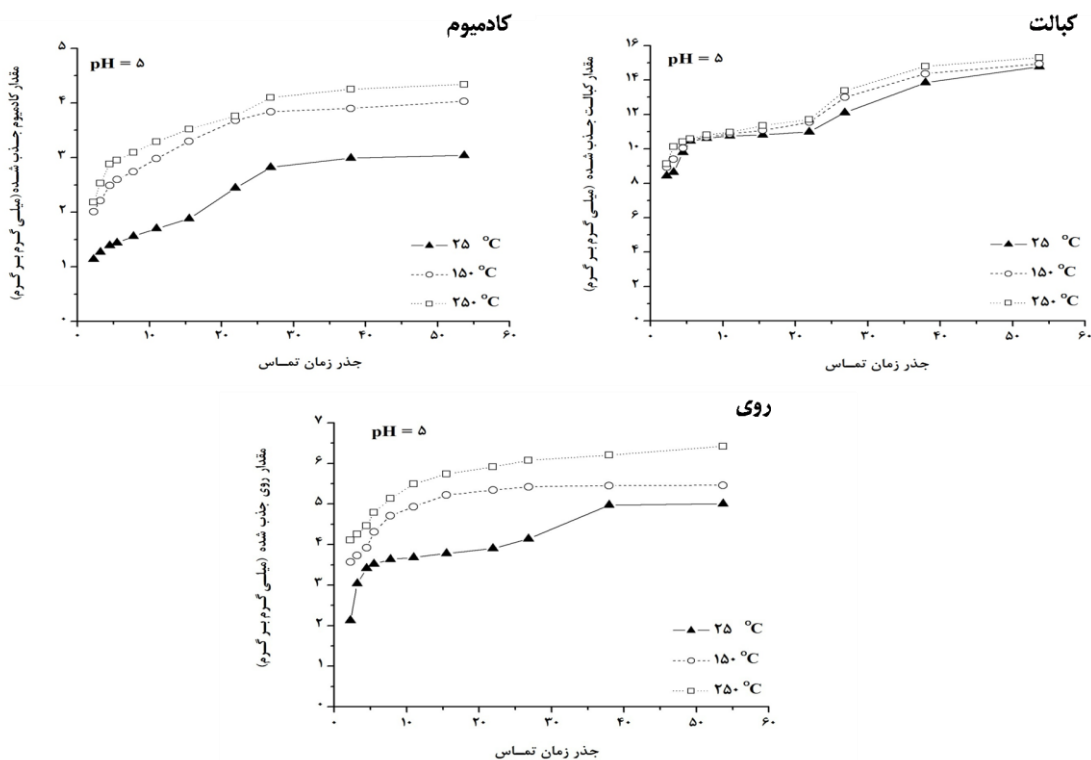
سپیولیت خطی نبوده و نشان می‌دهد که علاوه بر فرآیند پخشیدگی سازوکارهای دیگری نیز در جذب یون‌های مذکور بر روی کانی مورد مطالعه دخالت دارند. در این ارتباط، مرحله اول با شیب بیشتر را می‌توان به پخشیدگی توده‌ای یون‌های فلزی از فاز محلول بر روی سطوح خارجی کانی سپیولیت و مراحل بعدی را که شیب کمتری دارند به انتقال یون‌های فلزی از لایه مرزی به سطح کانی و سپس انتقال تدریجی آن‌ها از سطح به فضاهای داخلی این کانی‌ها نسبت داد. در همین ارتباط مرحله آخر به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت جذب عناصر مورد مطالعه قابل بررسی است (۲۹). از سویی، همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود مقادیر به دست آمده برای پارامتر C (ثابت معادله‌ی پخشیدگی درون‌ذره‌ای) که در واقع بیان کننده‌ی ضخامت لایه‌ی مرزی عناصر جذب شونده بر روی سطح جذب می‌باشد، در هر دو pHهای مورد آزمایش، به ترتیب برای عنصر کبالت، بیشترین مقادیر و پس از آن برای روی و سپس برای کادمیوم کمترین مقدار را نشان دادند.

به طور کلی فرآیند جذب یون‌های فلزی از محلول توسط یک جذب یک فرآیند چند مرحله‌ای بوده و شامل (۱) پخشیدگی توده‌ای یون‌های فلزی از فاز محلول بر سطح جذب، (۲) پخشیدگی یون‌های فلزی از لایه مرزی بر سطوح جذب، (۳) انتقال یون‌های فلزی از سطح به فضاهای داخلی موجود در مواد جذب (پخشیدگی درون ذره‌ای) و (۴) جذب یون‌های فلزی بر روی مکان‌های فعال جذب از طریق واکنش‌های شیمیایی مانند تبادل یونی، تشکیل کمپلکس و ... می‌باشد (۳۱). همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در صورتی که ترسیم نمودار  $Q_t$  در برابر ریشه دوم زمان تماس بین محلول حاوی آلاینده و جذب ( $t^{0.5}$ )، منجر به ایجاد یک خط راست گردد، در این صورت می‌وان گفت که فرآیند جذب یک یون فلزی بر روی جذب تنها از طریق سازوکار پخشیدگی درون‌ذره‌ای قابل توجیه می‌باشد و در صورتی که نمودار مذکور خطی نباشد، در این صورت ترکیبی از فرآیندهای مختلف جذب یون‌های فلزی را توسط جذب توجیه می‌نماید. همان‌گونه که مشاهده می‌شود (شکل ۵) نمودار جذب یون‌های فلزی مورد مطالعه بر روی کانی



شکل ۴- تاثیر پیش تیمارهای حرارتی مختلف بر میزان جذب عناصر کادمیوم، کبالت و روی از محلول

Figure 4- Effects of different heating pretreatments on sorption of Cd, Co, and Zn from solution



شکل ۵- نمودار پخشیدگی درون ذره‌ای جذب عناصر مورد مطالعه بر روی کانی سپیولیت در پیش تیمارهای حرارتی مختلف (pH = ۵)

Figure 5- Intraparticle diffusion diagrams for the sorption of studied elements onto sepiolite in different heating pretreatments

کاهش و برای کبالت افزایش یافته است. اعمال پیش تیمار حرارتی نیز بر روی کانی باعث افزایش مقادیر پارامترهای مدل پخشیدگی درون ذره‌ای شد. سوییم و همکاران (۳۲)، در مطالعه- ای که بر روی جذب کبالت به وسیله کانی سپیولیت انجام

این موضوع بیان کننده این مطلب است که فرآیند پخشیدگی سطحی در جذب کبالت بیشتر از دو عنصر دیگر موثر بوده است. به علاوه، پارامتر  $K_i$  که سرعت جذب عناصر را توسط جاذب بیان می‌کند، با افزایش pH محلول برای کادمیوم و روی،

Pilaaova V, Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma*, (2010); 159: 335–41.

- 4- Kocaoba S, Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural sepiolite. *Desalination*, (2009); 244: 24–30.
- 5- Sabah E, Turan M, Celik MS, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites. *Water Research*, (2002); 36: 3957–3964.
- 6- Asci Y, Nurbas M, Acikel YS, Sorption of Cd (II) onto kaolinite as a soil component and desorption of Cd(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Material*, (2007); 139: 50–6.
- 7- Lazarević S, Janković-Častvan I, Jovanović D, Milonjić SC, Janačković D, Petrović R, Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid-activated sepiolite. *Applied Clay Science*, (2007); 37: 47–57.
- 8- Hojati S, Khademi H, Cadmium sorption from aqueous solutions onto an Iranian sepiolite: Kinetics and isotherms. *Journal of Central-South University*, (2013); 20: 3627-32.
- 9- Hojati S, Khademi H, Physicochemical and mineralogical characteristics of sepiolite deposits of northeastern Iran. *Ulm-e-Zamin*, (2013); 23 (90): 165-174.
- 10- Summer ME, Miller WP, Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Bartels, J. M., and Bigham, J.M. (eds.), *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*.

دادند، به این نتیجه رسیدند که فرآیند جذب این عنصر توسط سپیولیت دو مرحله‌ای بوده و در مرحله‌ی اول سازوکار پخشیدگی و در مرحله‌ی بعد جذب سطحی در روند جذب موثر بوده است.

#### بحث و نتیجه گیری

در این آزمایش مشخص گردید که کانی سپیولیت توانایی بالایی در جذب عناصر سنگین مورد مطالعه داشته و پتانسیل جذب عناصر مورد آزمایش توسط این کانی، به شدت تحت تأثیر عواملی مانند زمان تماس محلول و جاذب، خصوصیات اتمی عنصر جذب شونده و pH تغییر می‌کند. این به گونه‌ای بود که با افزایش pH محلول از ۴ به ۵، میزان جذب کبالت در تمامی تیمارهای مورد مطالعه افزایش یافت. هم‌چنین نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان تماس بین کانی و فاز محلول حاوی عناصر سنگین کادمیوم، کبالت و روی، فرآیند جذب روند افزایشی داشته، به گونه‌ای که ترتیب حداکثری جذب این عناصر به صورت  $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd}$  گزارش گردید که نشان دهنده‌ی توانایی بیشتر کبالت نسبت به دو عنصر دیگر، برای جذب شدن در مکان‌های جذبی کانی سپیولیت می‌باشد. از سوی دیگر مشخص شد که با اعمال حرارت بر روی این کانی، به علت باز شدن کانال‌های ساختمانی و نیز از بین رفتن گروه‌های OH موجود در ساختار کانی، توانایی آن در جذب عناصر موجود در محلول افزایش می‌یابد.

#### منابع

- 1- Velde B., Introduction to clay minerals, chemistry, origins, uses and environmental significance. London, 1992.
- 2- Garcia-Sanchez A, Alastuey A, Querol X, Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of the Total Environment*, (1999); 242: 179–88.
- 3- Janos P, Vavrova J, Herzogova L,

- Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2010); 346: 178–87.
- 18- Kilislioglu A, Aras G, Adsorption of uranium from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites. *Applied Radiation and Isotopes*, (2010); 68: 2016–19.
- 19- Sdiri A, Higashi T, Hatta T, Jamoussi F, Tase N, Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, (2011); 172: 37-46.
- 20- Kubilay S, Gürkan R, Savran A, Sahan T, Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, (2007); 13: 41–51.
- 21- Eloussaief M, Benzina M, Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, (2010); 178: 753-757 .
- 22- Gupta S, Krishna GB, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, (2008); 87: 46–58.
- 23- Sparks D, *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, New York, (1995) 352 p.
- 24- Kubilay S, Gürkan R, Savran A, Sahan T, Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Soil Science Society of America and America Society of Agronomy, Madison, WI, USA*. (1996); pp. 1201-1231.
- 11- Carter DL, Mortland MM, Kemper WD, Specific surface. In: Klute, A. (ed.), *Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA. (1996); pp. 413-423.
- 12- Wang W, Chen H, Wang A, Adsorption characteristics of Cd (II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Separation and Purification Technology* (2007); 55: 157–64.
- 13- Lagergren S, About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, (1898); 24: 1-39.
- 14- Ho YS, McKay G, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Journal of Environmental Science Part B*, (1998); 76: 183-91.
- 15- Weber JR, Morris JC, Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineering*, (1963); 89: 31-60.
- 16- Bektas N, Akman Agim B, Kara S, Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, (2004); B112: 115–22.
- 17- Guerra DL, Batista AC, Correa da Costa PC, Viana RR, Airoidi C,

- Villafranca-Sanchez M, Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites. *Water Research*, (2005); 39: 1849–57.
- 30- Miura A, Nakazawa K, Takei T, Kumada N, Kinomura RON, Koshiyama H, Acid, base, and heat-induced degradation behavior of Chinese sepiolite. *Ceramics International*, (2012); 5075: 1-8.
- 31- Boparai H, Joseph M, O'Carroll DM, Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, (2011); 186: 458-65.
- 32- Sevim A, Hojiyev R, Gul A, Sabri CM, An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, (2011); 88: 25-38
- Adsorption, (2007) 13; 41–51.
- 25- Yuzer H, Kara M, Sabah E, Sabri CM, Contribution of cobalt ion precipitation to adsorption in ion exchange dominant systems. *Journal of Hazardous Materials* (2008); 15: 33–37.
- 26- Brigatti MF, Lugli C, Poppi L, Kinetics of heavy-metal removal and recovery in Sepiolite. *Applied Clay Science*, (2000) 16: 45–57.
- 27- Vieira dos Santos AC, Masini JC, Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, (2007); 37: 167-174.
- 28- Asthagiri D, Pratt LR, Paulaitis ME, Rempe SB, Hydration structure and free energy of biomolecularly specific aqueous dictations, including Zn<sup>2+</sup> and first transition row metals. *Journal of American Chemical Society*, (2004); 126 (4): 1285-89.
- 29- Gonzalez-Pradas E, Socias-Viciano M, Urena-Amate MD, Cantos-Molina A,