

حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ایران: تاثیر زمان تماس، دما، پی‌اچ، مقدار جاذب و پیش تیمار حرارتی

فیروزه شریفی پور^۱، سعید حجتی^{۲*}، احمد لندی^۳ و آنجل فاز کانو^۴

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

۲- نویسنده مسئول، استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز s.hojati@scu.ac.ir

۳- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

۴- پروفیسور گروه اصلاح، مدیریت و استفاده پایدار خاک و آب، دانشکده علوم و فناوری زراعی، دانشگاه پلی تکنیک کارتاخنا، اسپانیا

تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۱۴

چکیده

سپیولیت از جمله کانی‌های فراوان و ارزان قیمت در مناطق خشک دنیا است که به دلیل ویژگی‌های ساختاری، توانایی زیادی برای جذب فلزات سنگین مانند سرب دارد. این مطالعه با هدف بررسی تاثیر دمای واکنش، پی‌اچ، مدت زمان تماس بین کانی و محلول، اثر پیش تیمارهای حرارتی و مقدار کانی بر فرآیند جذب سرب از محلول‌های آبی انجام شد. بدین منظور کانی سپیولیت در اندازه ۲۵-۵۳ میکرون تهیه و پس از تعیین سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی و اشیاع‌سازی سطوح کانی با یون کلسیم در آزمایش‌های جذب استفاده شد. به داده‌های حاصل از حذف سرب توسط کانی سپیولیت دو مدل سینتیک شبه درجه‌ی اول و شبه درجه‌ی دوم برازش شد. نتایج مطالعات سینتیک بیانگر تناسب بیشتر مدل شبه درجه دوم در برازش داده‌های جذب سرب توسط سپیولیت می‌باشد. نتایج همچنین نشان داد که با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب توسط کانی سپیولیت افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۴۰ درجه سلسیوس میزان جذب و سرعت جذب سرب توسط کانی سپیولیت کاهش می‌یابد. به علاوه، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که افزایش پی‌اچ محلول از ۳ به ۹، افزایش مقدار جاذب از ۲ گرم در لیتر به ۱۶ گرم در لیتر و اعمال پیش تیمار حرارتی ۲۵۰ درجه سلسیوس بر روی کانی سپیولیت پیش از استفاده در فرآیند حذف باعث افزایش راندمان حذف سرب از محلول‌های مورد مطالعه می‌شود.

کلید واژه‌ها: زمان تماس، دما، سپیولیت، پی‌اچ، مقدار.

Removal of Lead from Aqueous Solutions Using Iranian Natural Sepiolite: Effects of Contact Time, Temperature, pH, Dose and Heat-Pretreatments

Firouze Sharifipour¹, Saeid Hojati^{2*}, Ahmad Landi³, Angel Faz Cano⁴

- 1- M.Sc. student, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Khuzestan, Iran
- 2- Assistant Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Khuzestan, Iran.
- 3- Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Khuzestan, Iran
- 4- Professor, Research Group for Sustainable Use, Management and Reclamation of Soil and Water, Technical University of Cartagena, Murcia, Spain

Received: 3 February 2014

Accepted: 14 October 2014

Abstract

Sepiolite is a low-cost mineral widely distributed in arid regions of the world. Due to the structural properties, sepiolite has high sorption capacity for heavy metals. The objectives of this study were to investigate the effects of solution temperature, initial pH of suspension, contact time and dose of Iranian natural sepiolite on the removal efficiency of lead from aqueous solutions. Before use, sepiolite powder (25-53 μm)

شریفی پور و همکاران: حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سیپولیت طبیعی ...

was saturated with calcium and the specific surface area and cation exchange capacity was determined. The experimental data were fitted with pseudo first order and pseudo second order kinetic models. Results obtained from kinetic studies indicated that pseudo-second order model better fitted to the experimental data. The results also implied that with the increasing contact time more amounts of lead ions were adsorbed by sepiolite. Similarly, with the increasing the solution temperature from 20 to 40 °C the adsorption rate of lead by sepiolite decreased. Furthermore, the results indicated that increasing the pH of solution from 3 to 9 and dose of sepiolite from 2 to 16 g l⁻¹ increases the adsorption efficiency of lead ions from the aqueous solutions.

Key words: Contact time, Temperature, Sepiolite, pH, Dose

برای محیط زیست، سرب کمترین مقدار حد مجاز را دارد (برکت^۲، ۲۰۱۱). این امر نشان می‌دهد که حتی مقادیر ناچیز آن، در محیط‌زیست خطرآفرین است. عنصر سرب با غلظت‌های زیاد در پساب صنایع مختلفی نظیر تولید باتری، رنگ، فعالیت‌های معدنی، پالایشی و ذوب سرب، رادیاتورسازی، بلورسازی (کریمی، ۱۳۸۲)، جوشکاری، صنایع اسلحه‌سازی (شامحمدی حیدری، ۱۳۸۹)، نیروگاه‌ها، چاپ‌خانه‌ها و کارخانه‌های مواد غذایی کنسرو شده (دیزجی و همکاران، ۱۳۸۲) یافت می‌شود. اثر عمده‌ی سرب بر دستگاه گردش خون و دستگاه ایمنی است (باساران و آندگر^۳، ۲۰۰۰؛ لی و باتلز^۴، ۱۹۹۴). وجود آن در بدن انسان باعث کم خونی، اختلال در سنتز گلبول‌های قرمز، افزایش فشار خون، اختلال در سیستم تولید مثل، اختلال در متابولیسم ویتامین D و اختلال در سیستم اعصاب می‌گردد (معاف، ۱۳۷۶).

امروزه تکنولوژی‌های مختلفی برای حذف عناصر سنگین از محیط زیست استفاده می‌شوند، توسعه یافته‌اند (انصاری مهابادی و همکاران^۵، ۲۰۰۷). روش‌هایی مثل اکسیداسیون و احیا، ترسیب، تبادل یونی، اسمز معکوس، جذب سطحی و ... از جمله مهمترین این روش‌ها می‌باشند (باتاچاریا و همکاران^۶، ۲۰۰۶؛ کایا و ارن^۷، ۲۰۰۵). ترسیب شیمیایی روشی اقتصادی و مرسوم است اما برای محلول‌های رقیق نامناسب شمرده می‌شود. تعویض یونی و اسمز معکوس غالباً موثر بوده، لیکن دارای هزینه سرمایه‌ای و بهره‌برداری و نگهداری بالایی می‌باشند (کوکا^۸، ۲۰۰۹). از بین تمام این روش‌ها، جذب سطحی، به ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، تاثیر بالا و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (باتاچاریا و همکاران، ۲۰۰۶؛ کایا و ارن، ۲۰۰۵).

در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از کانی‌های رسی به عنوان جاذب، برای حذف آلاینده‌ها به طور چشم‌گیری افزایش یافته است. دلیل این امر خواص فیزیکی و شیمیایی خاص رس‌ها و همچنین

مقدمه

بحران آب و مشکلات زیست محیطی ناشی از غلظت بالای آلاینده‌های صنعتی، به ویژه فلزات سنگین، مسائل چالش‌برانگیزی هستند که افزایش جمعیت و صنعتی شدن برای جوامع امروزی به ارمغان آورده و ضرورت توسعه روش‌های تصفیه آب را به وجود آورده است. منابع آب سالم و بدون آلاینده‌های سمی و خطرناک، یک نیاز اولیه و ضروری برای داشتن جامعه سالم و پایدار است. بر اساس پیش بینی سازمان ملل در سال ۲۰۲۵ حدود ۴۸ کشور (۳۲ درصد جمعیت جهان) دچار کمبود آب آشامیدنی خواهند شد (آیتی و همکاران، ۱۳۸۵). کمبود آب آبیاری با کیفیت مناسب یکی از مهمترین مشکلات در مناطق خشک و نیمه خشک که وسعتی حدود یک سوم جهان را در بر گرفته‌اند، به شمار می‌آید. بنابر این، نیاز فزاینده‌ای برای استفاده از آب با کیفیت پایین وجود دارد. آب‌های نامتعارف از قبیل پساب‌های شهری و صنعتی می‌تواند از منابع با ارزش محسوب شود (عابدی کویایی و موسوی، ۱۳۸۲). از طرف دیگر رها سازی و جاری شدن فاضلاب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین در محیط زیست، منجر به آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی و تجمع این آلاینده‌ها در آن‌ها می‌گردد. حضور فلزات سنگین در غلظت‌های زیاد در محیط زیست موجب تجمع این عناصر در زنجیره‌های غذایی شده است. مسمومیت، سرطان، صدمات ذهنی و جسمی از جمله آسیب‌های جبران‌ناپذیر عناصر سنگین بر انسان است (الگارنی^۱، ۲۰۰۷). بنابراین غلظت این آلاینده‌ها در پساب‌های صنعتی باید تا سطح استاندارد‌های وضع شده کاهش یابد تا علاوه بر کمک به رفع مشکلات بحران آب، مشکلات زیست‌محیطی نیز کاهش یابند. لذا یافتن روش مقرون به صرفه و قابل اجرا برای تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی از فلزات سنگین از نظر زیست‌محیطی و بهداشتی، امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. همچنین راه‌کاری مناسب، برای برون رفت از بحران آبی دامنگیر جهان است.

سرب از جمله فلزات سنگین به شمار می‌آید که در اثر فعالیت‌های صنعتی به شکل وسیعی در طبیعت منتشر می‌شود و طیف گسترده‌ای از عوارض و اختلالات را به وجود می‌آورد. از بین عناصر سنگین خطرناک

2 - Barakat
3- Basaran and Undeger
4 - Lee and Battles
5 - Ansari Mahabadi *et al.*
6 - Bahatacharya *et al.*
7 - Kaya and Oren
8 - Kocaoba

1- Al-Garni

کانی سپیولیت ایرانی نیز در حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار بگیرد و این جاذب موثر، ارزان، در دسترس و دوستدار محیط زیست جایگاه خود را در صنایع کشور، برای تصفیه پساب‌های صنعتی آلوده به عناصر سنگین پیدا کند. از آنجا که رفتار یون‌های فلزی بر کانی تابع عوامل مختلفی مانند دما، پی‌اچ، مقدار جاذب و مدت زمان تماس بین جاذب و محلول حاوی آلاینده است، لذا هدف اصلی در این پژوهش بررسی قابلیت جذب عنصر سرب توسط سپیولیت طبیعی ایران تحت تاثیر عوامل زمان تماس، دما، پی‌اچ، و مقادیر مختلف جاذب است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی جاذب و تعیین ویژگی‌ها

کانی سپیولیت مورد استفاده در این پژوهش از ذخایر آن در فریمان تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. کانی سپیولیت، بعد از تهیه به آزمایشگاه منتقل و هوا خشک گردید. سپس با استفاده از آسیاب گلوله‌ای، به شکل پودری درآمده و با استفاده از الک‌های ۲۷۰ و ۵۰۰ مش در اندازه مورد نظر (۲۵ تا ۵۳ میکرون) مورد استفاده قرار گرفت. 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) بررسی شد و نتایج حضور کانی سپیولیت را به عنوان فاز اصلی و کانی‌های کوارتز و دولومیت را به صورت همراه نشان داد (شکل ۱).

همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کانی سپیولیت، مانند سطح ویژه و حجم منافذ کل با استفاده از روش بی‌ای.تی^۸ (کاتر و همکاران^۹، ۱۹۹۶) و ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش استات آمونیوم در پی‌اچ ۷ (سامر و میلر^{۱۰}، ۱۹۹۶) تعیین گردید (جدول ۲).

به منظور یکسان‌سازی کاتیون‌های موجود در سطح کانی سپیولیت، سطح نمونه‌های مورد مطالعه ابتدا با استفاده از محلول کلسیم کلرید ۰/۵ مولار، با کلسیم، اشباع گردید. بدین ترتیب که ۵ گرم کانی سپیولیت با ۲۵ میلی لیتر محلول کلسیم کلرید با استفاده از دستگاه لرزاننده با شدت ۳۵۰ دور در دقیقه و مدت زمان ۳۰ دقیقه مخلوط شدند و سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ با شدت ۳۰۰۰ دور در دقیقه و مدت زمان ۱۰ دقیقه، فاز جامد از سوسپانسیون تفکیک و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره صاف رویی اندازه‌گیری شد. این آزمایش تا زمانی که قابلیت هدایت الکتریکی محلول صاف رویی به کمتر از ۳۰ میکروزیمنس بر متر رسید، تکرار شد. سپس کانی اشباع شده با کلسیم در آون و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شده و بعد از خشک شدن کامل، مجدداً توسط آسیاب گلوله‌ای، به صورت پودری درآمده و در اندازه مورد نظر استفاده

فرآوانی، سهولت دسترسی، مقرون به صرفه بودن و سازگاری رس‌ها با محیط زیست می‌باشد. رس‌هایی که سطح ویژه وسیع، ثبات فیزیکی و شیمیایی و خواص ساختمانی متنوعی دارند برای این منظور به کار برده می‌شوند (کوبیلای و همکاران^۱، ۲۰۰۷). سپیولیت^۲ $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ یک کانی از گروه رس‌های سیلیکاتی است که معمولاً در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک، به همراه کربنات‌ها یافت می‌شوند (خادمی و مرموت^۳، ۱۹۹۸). این رس‌ها به لحاظ ساختمانی، سوزنی شکل بوده و منافذ میکروسکوپی ریزی که به صورت موزی در طول فیبرها قرار گرفته‌اند، منجر به تشکیل یک جسم جامد متخلخل با سطوح خارجی زیاد می‌گردد. گسستگی و وارونگی صفحات سیلیکاتی در سپیولیت ساختاری تونلی و بلوکی را ایجاد می‌کند که آن را از سایر سیلیکات‌های تری اکتاهدرا ۲:۱ متمایز می‌کند. این ساختار خاص موجب نفوذ مواد آلی و معدنی به سطح کانی گردیده و سپیولیت را در زمره جاذب‌های مناسب قرار داده است (لازارویچ و همکاران^۴، ۲۰۰۷).

پژوهش‌های متعددی بر روی حذف عناصر سنگین توسط کانی سپیولیت با منشا‌های مختلف در سراسر جهان انجام شده است. شیروانی و همکاران^۵ (۲۰۰۶) جذب و واجذب عنصر کادمیوم را در محیط آبی توسط کانی‌های پالیگورسکیت، کلسیت و سپیولیت (هر سه با منشا اسپانیایی) بررسی کردند. نتایج پژوهش ایشان نشان داد، از بین این سه کانی، سپیولیت بیشترین مقدار جذب و واجذب کادمیوم را از محلول‌های آبی دارد. لازارویچ و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان دادند که سپیولیت طبیعی صربستان از سهولت اسیدی برای حذف عناصر سرب، کادمیوم و استرانسیم از پساب‌های آلوده مناسب‌تر است. کوکابا (۲۰۰۹) از سپیولیت طبیعی ترکیه برای حذف کادمیوم، کرم و منگنز از پساب‌های آلوده استفاده کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که کانی سپیولیت برای حذف این سه عنصر سنگین از محلول‌های آبی مناسب است. آسکی و همکاران^۶ (۲۰۰۷) نیز توانایی سپیولیت و فلدسپار را به عنوان اجزاء خاک در جذب فلز سنگین کادمیم بررسی کردند. نتایج مطالعه ایشان نشان داد که قدرت جذب سپیولیت بسیار بیشتر از فلدسپار است؛ به گونه‌ای که میزان واجذب^۷ برای فلدسپار حدود ۹۶ درصد و برای سپیولیت حدود ۱۰ درصد به دست آمد.

پژوهش بر روی ذخایر طبیعی ایرانی این کانی محدود بوده است. از آنجا که خواص این کانی با توجه به منشا تغییر می‌کند، لازم است قابلیت

- 1 - Kubilay *et al.*
- 2 - Sepiolite
- 3 - Khademi and Mermut
- 4 - Lazarevic *et al.*
- 5 - Shirvani *et al.*
- 6 - Asci *et al.*
- 7 - Desorption.

8 - B.E.T.

9 - Carter *et al.*

10 - Summer and Miller

شریفی پور و همکاران: حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ...

انجام آزمایش‌های جذب درون دسیکاتور نگهداری شدند. لازم به توضیح است که مطالعه‌های پیشین حاکی از این است که ساختار کریستالی کانی سپیولیت با اعمال حرارت تا ۳۵۰ درجه سلسیوس دستخوش تغییر نمی‌شود (حجتی و خادمی^۱، ۲۰۱۳). به منظور تجزیه و تحلیل آماری نتایج به دست آمده کلیه نتایج توسط نرم افزار SPSS نسخه ۱۷ و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح پنج درصد انجام شد.

معادله‌های تعادلی و سینتیکی حذف سرب

میزان جذب عنصر سرب از محلول مورد نظر توسط کانی سپیولیت (Q_e) با استفاده از رابطه زیر تعیین گردید:

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

در رابطه (۱)، C_e : غلظت تعادلی فلزات سنگین بر حسب میلی گرم در لیتر، C_0 : غلظت اولیه فلزات سنگین در محلول مورد مطالعه بر حسب میلی گرم در لیتر، V : حجم عصاره بر حسب لیتر و M : نیز عبارت از مقدار کانی مورد استفاده بر حسب گرم می‌باشد.
راندمان جذب سرب توسط کانی سپیولیت نیز از رابطه (۲) به دست آمد:

$$RE = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

پس از تعیین میزان جذب سرب در زمان‌های مختلف توسط کانی سپیولیت، داده‌های حاصل از این مرحله از مطالعات توسط دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

این مدل سینتیکی اولین بار توسط لاگرگرن^۳ (۱۸۹۸) برای تبیین سرعت جذب یک ماده محلول از محیط آبی پیشنهاد شد که شکل خطی این معادله (رابطه ۳) به صورت زیر می‌باشد:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303} \quad (3)$$

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

این مدل سینتیکی اولین بار توسط هو و مک‌کای^۴ (۱۹۹۹) ارائه گردیده

شد. کانی تهیه شده از مراحل فوق تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شد (شیروانی و همکاران، ۲۰۰۶).

آزمایش‌های جذب

کلیه آزمایش‌های جذب عنصر سرب توسط کانی سپیولیت با سه تکرار در اتاق فیتوترون با دمای ثابت انجام شد. برای تهیه محلول زمینه سرب، از کلرید سرب (مرک) و آب دوبر تقطیر استفاده شد و محلولی با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب آماده گردید.

به منظور بررسی اثر زمان تماس و دما بر جذب سرب از محلول، آزمایش‌ها در ۱۲ زمان ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه و در دو دمای ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس انجام گردید. بدین ترتیب که ابتدا سوسپانسیون ۱:۵۰۰ از کانی سپیولیت و محلول حاوی سرب (۱/۰ گرم کانی سپیولیت با ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی سرب) تهیه گردید. سپس نمونه‌ها با شدت ۳۰۰ دور در دقیقه با استفاده از لرزاننده مخلوط شده و پس از اتمام هر دوره زمانی با استفاده از سانتریفیوژ و کاغذ صافی عصاره حاصل استخراج و میزان عنصر سرب در هر یک از نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی^۱ GBC مدل Savant AA قرائت گردید. لازم به ذکر است برای کاهش خطا در طول آزمایش‌ها و در نظر گرفتن میزان جذب عنصر سرب توسط کاغذ صافی و دیواره ظروف پلاستیکی، برای هر کدام از زمان‌ها و دماهای ذکر شده نمونه‌های شاهد (بدون کانی سپیولیت) در نظر گرفته شد و میزان جذب سرب توسط عوامل فوق تعیین گردید.

بعد از تعیین زمان تعادل و دمای بهینه که کانی سپیولیت در آن‌ها بیشترین مقدار حذف سرب را از محلول نشان داده بود و به منظور بررسی اثر پی‌اچ بر جذب سرب توسط کانی سپیولیت، از محلول زمینه حاوی ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر عنصر سرب، محلول‌هایی با پی‌اچ‌های ۳، ۵ و ۷ ساخته شد و تاثیر پی‌اچ محلول بر میزان جذب سرب توسط کانی سپیولیت تعیین گردید. لازم به ذکر است که برای تنظیم پی‌اچ، از اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار و هیدروکسیدسدیم ۰/۱ مولار استفاده شد.

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر جذب سرب توسط کانی سپیولیت از محلول‌های آبی، آزمایش‌های جذب با مقادیر ۲، ۴، ۸، ۱۶ و ۲۰ گرم در لیتر کانی سپیولیت، در محلول زمینه حاوی ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب انجام شد. در این آزمایش نیز مانند بررسی اثر پی‌اچ، زمان تعادل و دمای بهینه اعمال و مقدار سرب موجود در محلول استخراج شده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید.

به منظور بررسی اثر پیش تیمار حرارتی بر ظرفیت جذب سرب از محلول توسط سپیولیت قبل از شروع آزمایش‌ها، سپیولیت پودر شده در اندازه ۲۵-۵۳ میکرون را تحت دو دمای ۱۰۰ و ۲۵۰ درجه سلسیوس، به مدت چهار ساعت درون کوره الکتریکی قرار داده و نمونه‌ها تا زمان

2 - Hojati and Khademi

3 - Lagergren.

4 - Ho and McKay

1 - Atomic Absorption

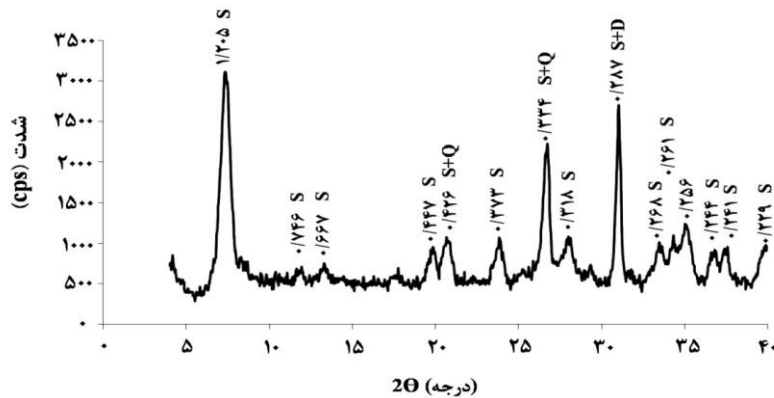
و به صورت ذیل بیان می‌شود:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

سرعت واکنش در معادله مرتبه اول (بر حسب بردقیقه)، ثابت سرعت واکنش در معادله مرتبه دوم (بر حسب گرم بر میلی گرم بر دقیقه) و زمان (دقیقه).

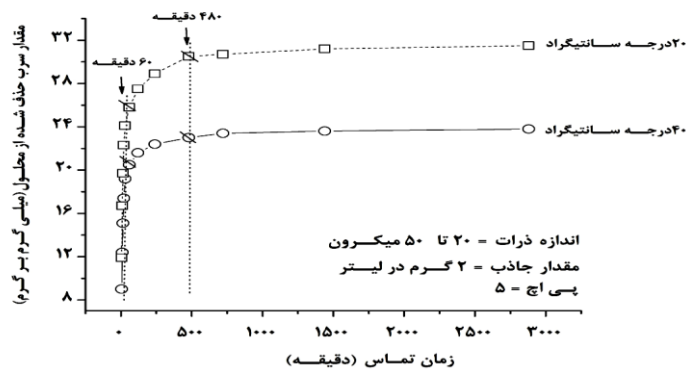
در این معادله‌ها (روابط ۳ و ۴)، Q_t و Q_e : به ترتیب ظرفیت جذب سرب توسط کانی سیپولیت در شرایط تعادل و در هر زمانی قبل از حصول به شرایط تعادل می‌باشند. K_1 ، K_2 و t : نیز به ترتیب عبارتند از ثابت

با ترسیم $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ و t/Q_t در مقابل زمان تماس بین محلول حاوی آلاینده (سرب) و جاذب و حل معادله‌های فوق ثابت سرعت واکنش به ترتیب برای هر کدام از مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم به دست می‌آید.



شکل ۱- پراش نگاشت پرتو ایکس کانی سیپولیت مورد استفاده

(S=سیپولیت، Q=کوارتز، D=دولومیت). اعداد قله‌ها بر حسب نانومتر ارائه شده‌اند.



شکل ۲- اثر زمان تماس (دقیقه) و دمای واکنش بر جذب سرب از محلول

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کانی سیپولیت مورد استفاده (۲۵ تا ۵۳ میکرون)

ویژگی	مقدار
ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول در کیلوگرم)	۱۱/۸
سطح ویژه (متر مربع در گرم)	۱۷۹/۹
حجم منافذ کل (سانتی متر مکعب در گرم)	۰/۳۷۸

شریفی پور و همکاران: حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ...

نتایج و بحث

اثر دما و زمان تماس بر جذب عنصر سرب توسط کانی پیولیت
 به طور کلی یکی از مهمترین مراحل مطالعات جذب، بررسی تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب می‌باشد که اصطلاحاً به عنوان مطالعات سینتیکی معروف است. شکل (۲)، تأثیر زمان تماس بین محلول حاوی سرب و کانی سپیولیت به عنوان جاذب را بر مقدار حذف سرب نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش زمان تماس، مقدار جذب سرب توسط کانی سپیولیت افزایش یافته است. زیرا با افزایش زمان تماس، یون‌های سرب فرصت بیشتری دارند تا توسط کانی سپیولیت جذب شوند. شیروانی و همکاران (۲۰۰۶) نیز گزارش نمودند، که با افزایش زمان تماس بین کانی‌های سپیولیت، کلسیت و پالیگورسیت و کادمیوم میزان جذب این فلز توسط این سه کانی افزایش یافت. گوئرا و همکاران^۱ (۲۰۱۰) نیز بیان کردند که با افزایش زمان تماس بین سپیولیت و یون‌های آرسنیک در فاز محلول، مقدار جذب آرسنیک توسط این کانی افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی توسط اسدیری و همکاران^۲ (۲۰۱۱) در فرآیند حذف سرب، کادمیوم، مس و روی توسط کانی سپیولیت، به ثبت رسیده است.

شکل (۲) همچنین نشان می‌دهد که فرآیند جذب سرب توسط کانی سپیولیت شامل سه مرحله مختلف است. در مرحله اول (۶۰ دقیقه ابتدای آزمایش) فرآیند جذب بسیار سریع بوده و حدوداً ۸۱ درصد از کل ماده جذب شده توسط کانی سپیولیت در این مرحله جذب شده است. پس از آن در مرحله دوم (۶۰ تا ۴۸۰ دقیقه) سرعت جذب سرب توسط کانی کاهش می‌یابد تا اینکه پس از طی زمانی در حدود ۴۸۰ دقیقه در دماهای ۲۰ و ۴۰ درجه سلسیوس، این میزان به حد ثابتی می‌رسد که اصطلاحاً به عنوان زمان تعادل واکنش شناخته می‌شود. کاهش سرعت جذب سرب در مراحل دوم و سوم را احتمالاً می‌توان به پر شدن تدریجی مکان‌های تبدلی در کانی سپیولیت نسبت داد. نتایج مشابهی توسط آلوارز آیوسو و گارسا-سانچز^۳ (۲۰۰۷) در مطالعه حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از کانی پالیگورسکیت گزارش شد. ایشان گزارش نمودند که فرآیند حذف کادمیوم در ۳۰ دقیقه ابتدایی آزمایش فرآیندی بسیار سریع است و پس از آن به دلیل پر شدن مکان‌های تبدلی توسط یون‌های کادمیوم از سرعت جذب آن‌ها توسط کانی پالیگورسکیت کاسته شده و واکنش پس از زمانی اندک وارد فاز تعادلی می‌شود.

دمای واکنش، نقش تعیین کننده‌ای در فرآیند حذف فلزات سنگین دارد. شکل ۲ همچنین تأثیر دمای واکنش را بر میزان حذف سرب از محلول‌های آبی نشان می‌دهد. نتایج حاصل حاکی از آن است که مقدار

سرب جذب شده توسط کانی سپیولیت، از ۳۱/۵ میلی‌گرم در هر گرم کانی در دمای ۲۰ درجه به ۲۳/۸ میلی‌گرم در هر گرم کانی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. آلینور^۴ (۲۰۰۷) نیز طی مطالعه‌ای تأثیر درجه حرارت را بر میزان جذب سرب و مس از محلول‌های آبی توسط خاکستر فعال بررسی و نشان داد که میزان برداشت یون‌های فلزی با افزایش دما به دلیل افزایش متوسط انرژی سینتیک یون‌های فلزی کاهش یافته است. در بررسی‌های صورت گرفته توسط دیگر دانشمندان بر روی کانی سپیولیت، نیز نتایج مشابهی ثبت شده است که از آن جمله می‌توان به مطالعات دوگان و همکاران^۵ (۲۰۰۸ و ۲۰۰۹) اشاره نمود. بر اساس نتایج به نظر می‌رسد جهت نیل به حداکثر راندمان حذف سرب توسط کانی سپیولیت باید از افزایش دمای واکنش به بیش از ۲۰ درجه سلسیوس جلوگیری نمود.

کاهش جذب سرب توسط کانی سپیولیت با افزایش دما احتمالاً حاکی از گرم‌زا بودن (اگزوترمیک) فرآیند جذب سرب توسط کانی سپیولیت است. شارما^۶ (۲۰۰۸) نیز با بررسی ترمودینامیک حذف کادمیوم توسط یک نمونه کانی رسی کاهش جذب این عنصر را در نتیجه افزایش دما فرآیندی اگزوترمیک گزارش نمود.

مطالعه سینتیک جذب سرب توسط سپیولیت

جدول (۲) و شکل‌های (۳ و ۴) تأثیر دما را بر پارامترهای سینتیکی واکنش جذب سرب توسط کانی سپیولیت نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در مقایسه بین دو مدل سینتیکی مورد مطالعه، معادله مرتبه دوم ظرفیت جذب سرب توسط کانی مورد مطالعه را در مقایسه با مدل سینتیکی مرتبه اول بهتر و نزدیکتر به مقدار مشاهده شده در طی آزمایش تخمین می‌زند و دارای ضرایب تبیین بهتری است (جدول ۲) و لذا بهتر توانسته است که فرآیند جذب سرب توسط کانی سپیولیت را توجیه کند. تبعیت داده‌های آزمایشی از مدل شبه درجه دوم نشان دهنده این است که احتمالاً فرآیند جذب سرب توسط سپیولیت فرآیندی شیمیایی است که از طریق تبادل و یا به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها بین ماده جذب شونده و جاذب انجام می‌شود (بریگاتی و همکاران^۷، ۲۰۰۰). حجتی و لندی^۸ (۲۰۱۵) نیز در مطالعه‌ای با هدف تعیین شرایط بهینه جذب روی از پساب صنایع آبکاری با استفاده از کانی سپیولیت ایران گزارش نمودند که سینتیک جذب عنصر روی توسط کانی سپیولیت از مدل سینتیکی درجه دوم تبعیت می‌کند. بکتاش و همکاران^۹ (۲۰۰۴) هم در مطالعه‌ای حذف سرب را از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت

4 - Allinor

5 - Dogan et al.

6 - Sharma

7 - Brigatti et al.

8 - Hojati and Landi

9 - Bektas et al.

1 - Guerra et al.

2 - Sdiri et al.

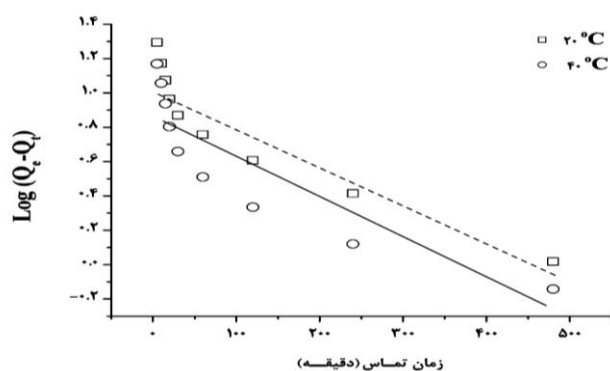
3 - Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez

طبیعی ترکیه بررسی نموده و گزارش نمودند که سینتیک جذب سرب از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند و تخمین‌های انجام شده با استفاده از این مدل دارای ضرایب تبیین بهتری نسبت به دو مدل درجه اول بر گشت پذیر و شبه درجه اول می‌باشد.

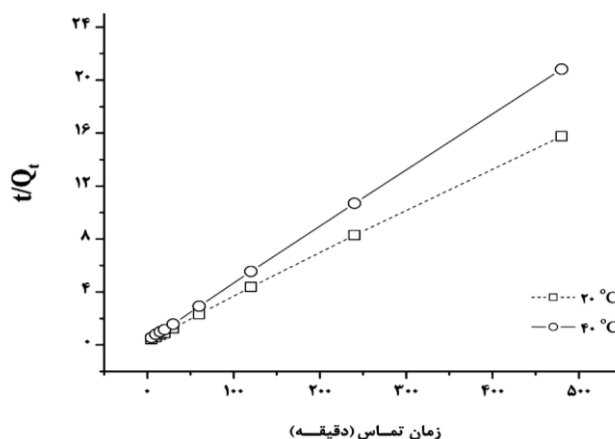
جدول ۲- تاثیر دمای واکنش بر پارامترهای سینتیکی جذب سرب از محلول‌های آبی توسط سپیولیت

دمای واکنش	Qe (آزمایش) (میلی‌گرم بر گرم)	شبه درجه اول		شبه درجه دوم		R ²
		K ₁ (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه)	Qe* (میلی‌گرم بر گرم)	K ₂ (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه)	Qe* (میلی‌گرم بر گرم)	
۲۰	۳۱/۵	۰/۰۰۴۶	۱۱/۲۹	۰/۰۰۳۲	۳۱/۳	۰/۹۹۹
۴۰	۲۳/۸	۰/۰۰۴۶	۷/۴۶	۰/۰۰۵۰	۲۳/۸	۰/۹۹۹

* مقدار برآورد شده توسط مدل

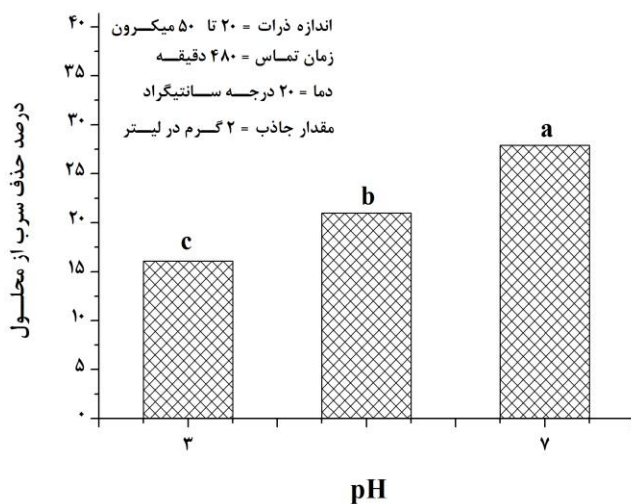


شکل ۳- برازش مدل سینتیکی شبه درجه اول بر داده‌های آزمایشی حذف سرب توسط کانی سپیولیت



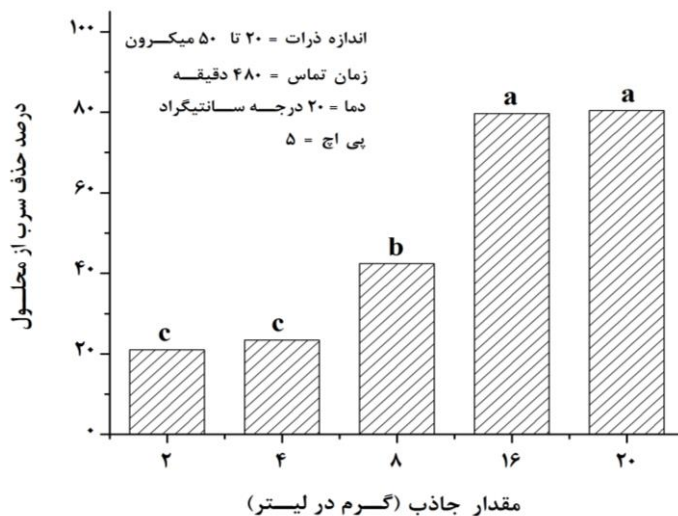
شکل ۴- برازش مدل سینتیکی شبه درجه دوم بر داده‌های آزمایشی حذف سرب توسط کانی سپیولیت

شریفی پور و همکاران: حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپولیت طبیعی ...



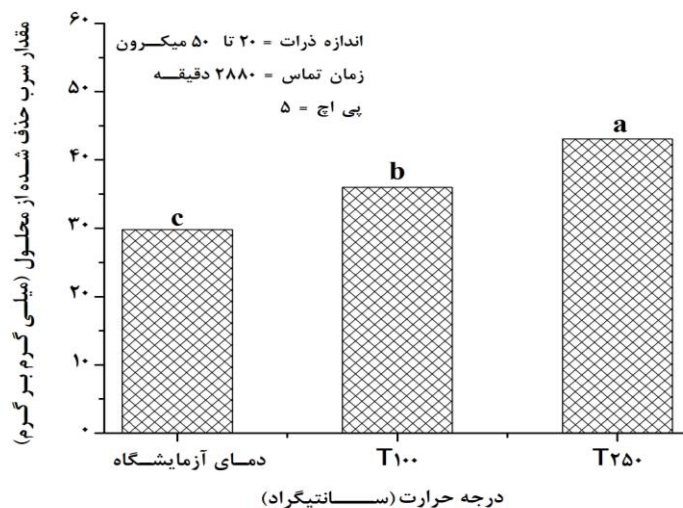
شکل ۵- تاثیر پی اچ بر راندمان حذف سرب از محلول‌های آلوده

(میانگین‌های با حروف متفاوت از نظر آماری در سطح احتمال پنج درصد آزمون دانکن اختلاف معنی دار با یکدیگر دارند)



شکل ۶- تاثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف سرب از محلول

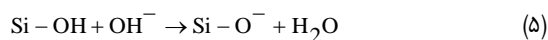
(میانگین‌های با حروف متفاوت از نظر آماری در سطح احتمال پنج درصد آزمون دانکن اختلاف معنی دار با یکدیگر دارند)



شکل ۷- تاثیر پیش تیمارهای حرارتی بر راندمان حذف سرب از محلول

(میانگین‌های با حروف متفاوت از نظر آماری در سطح احتمال پنج درصد آزمون دانکن اختلاف معنی دار با یکدیگر دارند)

دیگر ایجاد مقداری بار الکتریکی مثبت در سطح کانی (بار وابسته به پی‌اچ)، از میزان جذب سرب توسط کانی سیپولیت کاسته شده است. در مقابل، با افزایش پی‌اچ و تغییر فعالیت یون‌های OH^- و H_3O^+ گروه‌های عامل موجود بر سطح کانی‌های رسی دپروتونه شده و مقدار بار الکتریکی منفی در سطح کانی طبق رابطه ۵ افزایش می‌یابد (کوبیلای و همکاران، ۲۰۰۷).



مطالعات بسیار دیگری نیز افزایش راندمان جذب عناصر سنگین را با افزایش پی‌اچ محلول گزارش نموده‌اند. باهاتاچاریا و گوپتا^۳ (۲۰۱۱) افزایش راندمان حذف مس را از محلول‌های آبی با افزایش پی‌اچ تا حدوداً ۶ توسط کانی‌های کائولینیت و مونتوریلونیت به کاهش میزان رقابت بین یون‌های Cu^{2+} و H_3O^+ ارتباط دادند. الوسیف و بن‌زینا^۴ (۲۰۱۰) نیز حذف سرب را تحت تاثیر تغییرات پی‌اچ با استفاده از دو نمونه کانی رسی بررسی نموده و کاهش راندمان حذف سرب را با کاهش پی‌اچ محلول به عواملی مانند رقابت بین یون‌های H_3O^+ و Pb^{2+} و ایجاد بارهای مثبت بر روی سطح رس‌های مورد مطالعه نسبت دادند. وانگ و همکاران^۵ (۲۰۰۷) نیز به افزایش راندمان حذف کادمیوم توسط کانی پالیگورسکیت با افزایش پی‌اچ اشاره نمود.

تاثیر پی اچ محلول در جذب سرب توسط کانی سیپولیت

شکل (۵) اثر پی‌اچ‌های ۳ تا ۷ را بر پالایش سرب نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد جذب سرب توسط کانی سیپولیت وابسته به اسیدیته محلول بوده و افزایش پی‌اچ منجر به افزایش راندمان حذف سرب از محلول شده است (شکل ۵). بر این اساس، توانایی کانی سیپولیت در حذف سرب از محلول از ۱۶/۱ درصد در پی‌اچ ۳ به ۲۸/۰ درصد در پی‌اچ ۷ افزایش یافته است. همان‌طور که می‌دانیم 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 (اسپارکز^۱، ۱۹۹۵). به علاوه، با تغییر پی‌اچ فراوانی یون‌های OH^- و H_3O^+ در محلول تغییر کرده و نوع گونه‌های محلول عناصر را تغییر می‌دهد. بر این اساس، با افزایش پی‌اچ از ۳ تا حدوداً ۶ یون‌های Pb^{2+} فراوانترین گونه موجود در محلول است که با افزایش پی‌اچ به بیش از ۶ از فراوانی یون‌های Pb^{2+} کاسته شده و گونه‌های دیگر مانند $\text{Pb}(\text{OH})^+$ به عنوان گونه غالب موجود در محلول مشاهده می‌شوند (ژو و همکاران^۲، ۲۰۰۸). از سوی دیگر تغییر پی‌اچ رقابت بین گونه‌های محلول را در جذب شدن توسط جاذب‌های مختلف تحت تاثیر قرار می‌دهد. به نظر می‌رسد که در پی‌اچ ۳، از یک سو به علت وجود مقادیر بیشتری از یون‌های H_3O^+ در محلول که با یون‌های Pb^{2+} در جذب شدن توسط کانی سیپولیت رقابت می‌کنند و از سوی

3- Bhattacharyya and Gupta

4 - Eloussaief and Benzina

5 - Wang *et al.*

1 - Sparks

2 - Xu *et al.*

شریفی پور و همکاران: حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ...

تاثیر مقادیر مختلف جاذب بر راندمان حذف سرب از محلول‌های آبی

روی کانی سپیولیت چین بیان می‌کند که اعمال حرارت بر روی کانی سپیولیت، توان جذبی آن را به تدریج افزایش می‌دهد. ایشان بیان کردند که این افزایش جذب در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به بالا رخ می‌دهد چرا که این دما باعث تسریع آزاد شدن منیزیم از ساختار کانی شده و در نتیجه توازن بار الکتریکی در سطح کانی تغییر می‌یابد. از این رو، کانی جهت خنثی کردن بار الکتریکی خود میزان بیشتری از یون‌های موجود در محلول را جذب خواهد نمود. کلیسلی‌اوغلو و آراس^۴ (۲۰۱۰) نیز با اعمال حرارت ۲۰۰ درجه سانتیگراد بر روی کانی سپیولیت به مدت ۳ ساعت افزایش توانایی این کانی را در رابطه با حذف یون‌های اورانیوم از محلول‌های آبی گزارش نمودند. وانگ و همکاران^۵ (۲۰۰۷) نیز افزایش قابلیت جذب کادمیوم را در نتیجه اعمال پیش تیمار حرارتی بر روی کانی پالیگورسکیت تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد گزارش نمودند.

نتیجه گیری

به‌طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری نمود که جذب سرب توسط کانی سپیولیت تابع مدت زمان تماس، دمای محلول، پی‌اچ محلول و مقدار سپیولیت است. با افزایش زمان تماس و کاهش دمای واکنش از ۴۰ به ۲۰ درجه سلسیوس جذب سرب توسط کانی سپیولیت افزایش می‌یابد. همچنین افزایش مقدار جاذب تا ۱۶ گرم در لیتر و افزایش پی‌اچ محلول تا ۹ راندمان حذف سرب را از محلول افزایش می‌دهد. اعمال پیش تیمار حرارتی باعث افزایش ظرفیت جذب سرب توسط سپیولیت گردید. همچنین در ارزیابی دو مدل سینتیکی درجه اول و درجه دوم جهت توصیف فرآیند جذب سرب توسط کانی سپیولیت به نظر می‌رسد مدل درجه دوم در توصیف فرآیند جذب سرب تخمین‌های بهتر و قابل قبول‌تری را ارائه می‌دهد. در کل به نظر می‌رسد استفاده از سپیولیت طبیعی ایران راهی مناسب، ارزان، قابل اجرا و بهداشتی از نظر زیست محیطی برای حذف سرب از محیط‌های محلول باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از دانشگاه‌های شهید چمران اهواز و پلی‌تکنیک کارتاخنا که هزینه‌های انجام این پژوهش توسط ایشان پرداخت شده است قدردانی نمایند.

تاثیر مقادیر مختلف کانی سپیولیت بر جذب سرب از محلول در شکل ۶ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود افزایش مقادیر کاربردی کانی سپیولیت بر میزان جذب سرب بسیار موثر است و مقدار جذب سرب را از محلول افزایش داده است؛ به طوری که در نتیجه افزایش مقدار جاذب (کانی سپیولیت) از ۲ گرم در لیتر تا ۱۶ گرم در لیتر درصد حذف سرب از محلول از ۱۶/۱ درصد به حدوداً ۸۰ درصد رسیده و پالایش محلول به طور محسوس افزایش یافته است. لیکن همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش مقدار جاذب از ۱۶ گرم در لیتر به ۲۰ گرم در لیتر تاثیری بر افزایش راندمان حذف سرب از محلول نداشته است. به طور کلی، افزایش راندمان حذف سرب از محلول در نتیجه کاربرد سطوح بالاتر جاذب را می‌توان به افزایش تعداد جایگاه فعال و قابل دسترس جهت جذب سرب از محلول نسبت داد. نتایج پژوهش حمید پور و همکاران^۱ (۲۰۰۹) بر روی کانی‌های ژئولیت و بنتونیت نیز نشان می‌دهد افزایش مقدار جاذب موجب افزایش جذب کادمیوم بر روی سطوح این کانی‌ها می‌گردد. کارا و همکاران^۲ (۲۰۰۳) هم افزایش میزان حذف کبالت را از محلول‌های آبی در نتیجه افزایش نسبت کاربرد کانی سپیولیت تا ۵ درصد وزنی - حجمی گزارش نمودند. آوارز-آیوسو و گارسیا-سانچز (۲۰۰۷) نیز افزایش میزان حذف کادمیوم را از محلول‌های آبی با افزایش مقدار پالیگورسکیت از ۵ به ۲۰ گرم در لیتر گزارش نمودند.

تاثیر پیش تیمارهای حرارتی بر راندمان حذف سرب از محلول‌های آبی

اعمال حرارت بر روی کانی قبل از آزمایش‌های جذب، بر حذف عناصر سنگین از محلول، توسط کانی تاثیر گذار می‌باشد. شکل (۷) اثر پیش تیمار حرارتی، بر جذب سرب را از محلول‌های آبی، توسط سپیولیت نمایش می‌دهد. بر این اساس، با اعمال حرارت بر روی کانی میزان جذب سرب از محلول افزایش یافته است. افزایش توان جذبی سپیولیت پس از اعمال پیش تیمارهای حرارتی می‌تواند به دلیل حذف آب از ساختار این کانی باشد، که در نتیجه آن سطح ویژه کانی افزایش یافته و ظرفیت بیشتری برای جذب سرب پیدا کرده است. بر اساس مطالعه حاضر در نتیجه اعمال پیش تیمارهای حرارتی ۱۰۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بر روی کانی سپیولیت مقادیر سطح ویژه کانی از ۱۷۹/۹ متر مربع در هر گرم نمونه طبیعی به ۳۲۸ متر مربع در گرم برای کانی سپیولیت افزایش یافت. نتایج پژوهش میورا و همکاران^۳ (۲۰۱۲) نیز بر

1 - Hamidpour *et al.*

2 - Kara *et al.*

3 - Miura *et al.*

4 - Kilislioglu and Aras

5 - Wang *et al.*

منابع

- ۱- آیتی، ب، دلنواز، م. و س. فروتوس. ۱۳۸۵. بررسی فناوری های نوین ذرات نانو در مهندسی محیط زیست (تصفیه فاضلاب). همایش آلاینده پژوهشی، فن آوری و چشم انداز توسعه، دانشگاه صنعتی امیر کبیر تهران.
- ۲- دیزجی، ر، بختیاربان، ا، میانداری، م. ج. و م. ق. خوانساری. ۱۳۸۲. بررسی رابطه سطح خونی سرب با پر فشاری. مجله علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی زنجان، شماره ۴۵: ۳۱-۳۵.
- ۳- شامحمدی حیدری، ز. ۱۳۸۹. حذف سرب از محلول آبی با استفاده از جاذب های ارزان قیمت. مجله آب و فاضلاب، شماره ۳: ۴۵-۵۰.
- ۴- عابدی کوپایی، ج. و ف. موسوی. ۱۳۸۲. جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک. مجله آب و فاضلاب، ۲۳: ۴۸-۱۱.
- ۵- کریمی، م. ۱۳۸۲. مسمومیت با سرب در کودکان. مجله علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی شهید صدوقی یزد، شماره ۲: ۸۵-۹۰.
- ۶- معاف، م. ۱۳۷۶. حذف فلزات سنگین از آب های آلوده به وسیله بنتونیت. پایان نامه کارشناسی ارشد، رشته بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس.
- 7- Al-Garni, S. M. 2007. Biosorption of lead by Gram-encapsulated and non-capsulated bacteria. *Water SA*, 31(3): 345-50.
- 8- Ansari Mahabadi, A., Hajabbasi, M.A., Khademi, H. and H. Kazemian. 2007. Soil Cadmium Stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*, 137: 388-393.
- 9- Asci, Y., Nurbas, M. and Y.S. Acikel. 2007. Sorption of Cd(II) onto kaolinite as a soil component and desorption of Cd(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials* 139: 50-56.
- 10- Allinor, I. J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, 86: 853-857.
- 11- Alvarez-Ayuso, E. and A. Garcia-Sanchez. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 594-600.
- 12- Barakat, M. 2011. New trend in removing heavy metals from industrial waste water. *Arabian Journal of Chemistry*, 4: 361-377.
- 13- Basaran, N. and U. Undeger. 2000. Effects of lead on immune parameters in occupationally exposed workers. *American Journal of Medicine*, 38(3): 349-54.
- 14- Bektas, N., Agim, B. A. and S. Kara. 2004. Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, B112: 115-122.
- 15- Bhattacharya, A. K., Mandal, S.N. and S. K. Das. 2006. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123: 43-51.
- 16- Bhattacharyya, K. G. and S. S. Gupta. 2011. Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, 272: 66-75.
- 17- Brigatti, M. F., Lugli, C. and L. Poppi. 2000. Kinetics of heavy metals removal and recovery in sepiolite. *Applied Clay Science*, 16: 45-57.
- 18- Carter, D. L., Mortland, M. M. and W.D. Kemper. 1996. 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. pp. 413-423.

شریفی پور و همکاران: حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ...

- 19- Doğan, M., Türkyilmaz, A., Alkan, M. and Ö. Demrbaş. 2009. Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. *Desalination*, 238: 257–270.
- 20- Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namli, H., Turhan, P. and Ö. Demrbaş. 2008. Functionalized sepolite for heavy metal ions adsorption. *Desalination*, 230: 248-268.
- 21- Eloussaief, M. and M. Benzina. 2010. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 178: 753-757.
- 22- Guerra, D. L., Batista, A. C., Correa da Costa, P.C., Viana, R.R. and C. Airoidi. 2010. Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Journal of Colloid Interface Science*, 346: 178-187.
- 23- Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afuni, M. and H. Shariatmadari. 2009. Kinetic and isotherm studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. *International Agrophysics*, 24: 253-259.
- 24- Ho, Y. S. and G. McKay. 1999. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal of Environmental Sciences and Health*, 34: 1179-1204.
- 25- Hojati, S. and H.Khademi 2013. Thermal behavior of a natural sepiolite from northeastern Iran. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran* 24 (2): 129-134.
- 26- Hojati, S. and A. Landi. 2015. Removal of zinc from a metal plating wastewater using an Iranian sepiolite: Determination of optimum conditions. *Desalination and Water Treatment*, 53 (8): 2117-2124.
- 27- Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E. and M.S. Celik. 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, 37: 224-232.
- 28- Kaya, A. and A. H. Oren. 2005. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B125: 183–189.
- 29- Khademi, H. and A.R. Mermut. 1998. Submicroscopy and stable isotope geochemistry of carbonates and associated palygorskite in selected Iranian Aridisols. *European Journal of Soil Science*, 50: 207-216.
- 30- Kilislioglu, A. and G. Aras. 2010. Adsorption of uranium from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites. *Applied Radiation and Isotopes*, 68: 2016-2019.
- 31- Kocaoba, S. (2009). "Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite". *Desalination*. 244, 24-30.
- 32- Kubilay, S., Gürkan, R., Savran, A. and T. Sahan. 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13: 41–51.
- 33- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, 24: 1-39.
- 34- Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D. and R. Petrović. 2007. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37: 47–57.
- 35- Lee, J. and A. Battles. 1994. Lead toxicity via arachidonate signal transduction to growth responses in the splenic macrophage. *Environmental Research*, 67: 209-219.

- 36- Miura, A., Nakazawa, K., Takei, T., Kumada, N., Kinomura, R.O.N. and H. Koshiyama. 2012. Acid, base and heat-induced degradation behavior of Chinese sepolite. *Ceramics International*, 5075: 1-8.
- 37- Sdiri, A., Higashi, T., Hatta, T., Jamoussi, F. and N. Tase. 2011. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 172: 37-46.
- 38- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F. and B. Najafi. 2006. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65: 2178–2184.
- 39- Sharma, Y. C. 2008. Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay. *Chemical Engineering Journal*, 145: 64-68.
- 40- Summer, M. E. and W.P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Bartels, J. M., and Bigham, J.M. (eds.), *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*. Soil Science Society of America and- America Society of Agronomy, Madison, WI, USA. pp. 1201-1231.
- 41- Sparks, D. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, New York, 352 p.
- 42- Wang, W., Chen, H. and A. Wang. 2007. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Separation and Purification Technology*, 55: 157-164.
- 43- Xu, D., Tan, X.L., Chen, C.L. and X.K. Wang. 2008. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science*, 41: 37-46.