

بررسی فرایند نگهداشت آلاینده فلز سنگین کادمیوم در نمونه رسی بتونیت و نانورس کلوزایت Na^+

فرزانه معتمدی^۱ و هادی معاضد^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران-محیط زیست، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز
۲- نویسنده مسئول، استادگروه محیط زیست، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز. hmoazed955@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۱۱

چکیده

آلودگی با فلزات سنگین یکی از نگرانی‌های عمده زیست محیطی در سراسر جهان می‌باشد چراکه این فلزات به دلیل سمی و خطرناک بودنشان تهدیدی برای انسان، حیوان و گیاه می‌باشد. کانی‌های رسی که جزء اصلی خاک هستند، نقش مهمی در جذب آلاینده‌های مختلف از آب‌های سطحی و زیرزمینی و خاک‌ها بازی می‌کنند. سطح مخصوص بالا، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، خاصیت اسیدیته‌ی لوئیس و برونستد و ... باعث شده تا رس‌ها به عنوان یک ماده‌ی عالی برای جذب شناخته شوند. در این پژوهش به بررسی مقایسه‌ی میزان جذب و نگهداری کادمیوم توسط نانورس کلوزایت Na^+ و نمونه رسی بتونیت در سیستم ناپیوسته پرداخته شده است. نتایج حاکی از این است که نانورس کلوزایت Na^+ به دلیل دارا بودن سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر از بتونیت، دارای قابلیت جذب بیشتری نسبت به بتونیت می‌باشد.

کلید واژه‌ها: نانورس کلوزایت Na^+ ، بتونیت، نگهداری، کادمیوم، اسیدیته.

Investigation of Retention Process of Cd(II) Contaminant Using Bentonite and Nanoclay Cloisite Na^+

F. Motamedi¹ and H. Moazed^{2*}

1- Graduate Student, Department of Environmental Engineering., Water Sciences Engineering Faculty, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran.

2* - Corresponding Author, Professor, Water Sciences Engineering Faculty, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran.

Received: 1 June 2013

Accepted: 24 November 2015

Abstract

Heavy metals pollution is a topic with worldwide concern because of its high toxicity to human beings, animals, and plants. The clay minerals, being important constituents of soil, have been playing this role always by taking up various contaminants as water flows over soil or penetrate underground. The high specific surface area, chemical and mechanical stability, layered structure, high cation exchange capacity (CEC), Bronsted and Lewis acidity, etc., have made the clays excellent materials for adsorption. In this study, retention process of Cd(II) contaminant using Bentonite and Nanoclay Cloisite Na^+ investigated. Based on data obtained in this study it can be concluded that the retention capacity of Nanoclay Cloisite Na^+ is much more than Bentonite for Cd ions, because of high specific surface area and high cation exchange capacity of Nanoclay Cloisite Na^+ .

Keywords: Nanoclay cloisite Na^+ , Bentonite, Retention, Cadmium, pH.

مقدمه

توسعه اقتصادی جهان باعث رشد شمار زیادی از معادن، صنایع آبکاری فلزات، صنایع تولید چرم و صنایع باتری سازی شده است، این عمل باعث آزادسازی مقدار زیادی فلزات سنگین به محیط زیست می شود (اکستل و همکاران،^۱ ۲۰۰۳). آلودگی با فلزات سنگین یکی از نگرانی های عمده زیست محیطی در سراسر جهان می باشد چراکه این فلزات به دلیل سمی و خطرناک بودنشان تهدیدی برای انسان، حیوان و گیاه می باشد (ازدس و همکاران،^۲ ۲۰۰۹). بنابراین جستجو برای یافتن یک روش مؤثر برای حذف فلزات سنگین به یک موضوع مهم تبدیل شده است. جذب به عنوان یکی از روش های ساده و کم هزینه برای رفع آلودگی آب می باشد. جاذب های معمول مانند کربن فعال، مونت موریلونیت، زئولیت، ورمیکولیت و دیگر جاذب ها مورد بررسی قرار گرفته اند (لی و همکاران،^۳ ۲۰۱۲).

استفاده از کادمیوم به طور گسترده از قرن گذشته آغاز شده است (کلز و یانگ،^۴ ۲۰۰۲). کادمیوم علی رغم غلظت کم آن نسبت به فلزات سنگین دیگر اثر زیست محیطی شدیدتر دارد. کادمیوم و ترکیبات آن بسیار سمی است، به طور طبیعی سالیانه حدود ۲۵۰۰۰ تن کادمیوم وارد محیط زیست می شود. حدود نیمی از این کادمیوم از طریق هوازدگی سنگ ها وارد رودخانه ها می شود. آتش سوزی جنگل ها و آتش فشان ها، فعالیت های بشری مانند شیرابه های زباله های صنعتی، تولید کودهای فسفاته مصنوعی از منابع مهم منتشرکننده کادمیوم هستند (اسماعیلی ساری، ۱۳۸۱). منابع عمده پخش کادمیوم در محیط زیست عبارتند از صنایع آبکاری فلزات، صنایع ذوب و معدن کاری، کارخانه های باتری سازی (باتری کادمیوم-نیکل)، کودهای فسفاته، صنایع رنگ کاری و آلیاژسازی (گوپتا و نایاک،^۵ ۲۰۱۲). مسمومیت با کادمیوم باعث آسیب رساندن به ریه، کبد و کلیه ها و باعث پوکی استخوان می شود، هم چنین باعث بیماری های از جمله سرطان، افزایش فشار خون و بیماری ایتهای ایتای می شود (گوپتا و باتاچاریا،^۶ ۲۰۰۸).

مونت موریلونیت یک کانی رسی ۲:۱ است که از دو ورقه چهاروجهی سیلیکا و یک ورقه هشت وجهی آلومینا ساخته شده است. یون های مرکزی در صفحات تتراهدرال و اکتاهدرال را می توان با یون های هم ظرفیت یا با ظرفیت کمتر مانند جانشینی آلومینیوم سه بار مثبت به جای سیلیسیوم چهار بار مثبت و منیزیوم دو بار مثبت یا آهن سه بار مثبت به جای آلومینیوم سه بار مثبت تعویض کرد. جانشینی های ایزومورفیک در ساختار کانی های رسی باعث عدم

تعادل در بارهای ساختاری رس می شوند که این عدم تعادل باید با جذب یون ها متعادل شود. یون های جذب شده توسط مونت موریلونیت معمولاً کاتیون های بین لایه ای نامگذاری می شوند. مطالعات انجام شده نشان داد که نیروهای اتصال بین کاتیون های بین لایه ای و مونت موریلونیت لزوماً نیروهای الکترواستاتیکی هستند. در نتیجه باندهای ضعیف در محیط های آبی مونت موریلونیت ها دارای قدرت تبادل کاتیونی بالایی هستند که برای حذف کاتیون های آلی و غیر آلی به کار می روند (لی و همکاران، ۲۰۱۲). مونت موریلونیت با اندازه ذرات میکرونی که ذرات آن از روی هم قرار گرفتن چندین لایه بلور با ضخامت ۰/۹۶ نانومتر و قطر ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر تشکیل شده اند. مونت موریلونیت به عنوان یک جاذب مؤثر و مقرون به صرفه برای حذف فلزاتی چون باریم دو بار مثبت، سرب دو بار مثبت، کادمیوم دو بار مثبت، کروم سه بار مثبت، مس دو بار مثبت، نیکل دو بار مثبت، روی با یک بار مثبت و جیوه دو بار مثبت توجه زیادی را به خود جلب کرده است (لی و همکاران، ۲۰۱۲). سطح مخصوص بالا، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه ای، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، خاصیت اسیدیتهی لوئیس و برونشته و ... باعث شده تا رس ها به عنوان یک ماده عالی برای جذب شناخته شوند (باتاچاریا و گوپتا، ۲۰۰۶). رفتار رس در حالت تعلیق رقیق به صورت ذیل می باشد. وقتی که ذرات در ابتدا در آب پراکنده می شوند، یکدیگر را دفع می کنند. این بدان علت است که در فواصل میان ذره ای بزرگ، نیروی دافعه از نیروی جاذبه واندروالس بزرگ تر است. نیروی گرانشی بین ذرات قابل صرف نظر کردن است. بنابراین ذرات جدا از هم به طور خیلی آهسته ته نشین می شوند و یا به حالت معلق باقی مانده و یک حرکت زیگ زاگ اتفاقی که از مشخصات ذرات کلوئیدی است، از خود نشان می دهند، مواد ته نشین شده دارای یک ساختار پراکنده ای هستند و کم و بیش به حالت موازی در روی یکدیگر قرار می گیرند. اگر ذرات رس که در ابتدا در آب پراکنده می شوند، به علت حرکات زیگ زاگ به یکدیگر نزدیک شوند، به وسیله اتصالات لبه به سطح، تبدیل به لخته های قابل رؤیت می شوند. به این حالت درهم (لخته شدن) می گویند. وقتی که لخته ها بزرگ می شوند، به علت نیروی جاذبه ته نشین می گردند. رسوبی که از این راه حاصل می شود دارای ساختار درهم (لخته ای) خواهد بود. وقتی که به تعلیق آب و رس پراکنده، نمک اضافه شود، یونها باعث سست کردن لایه مضاعف اطراف ذره می شوند. این مسئله از نیروی دافعه بین ذره ای می کاهد. در نتیجه ذرات رس به یکدیگر جذب شده و پس از تشکیل لخته رسوب می نمایند (طاحونی، ۱۳۸۵).

نانورس کلوزایت Na^+ مونت موریلونیت طبیعی^۷ است. یک کانی سیلیکا آلومینیوم آبدار که از یک ورقه هشت وجهی آلومینا و دو ورقه

- 1- Axtel *et al.*
- 2- Ozdes *et al.*
- 3- Li *et al.*
- 4- Colez and Yong
- 5- Gupta and Nayak
- 6- Gupta and Bhattachayya

7- Cloisite@ Na+

8- Montmorillonite (MMT)

امیری (۱۳۸۷) به بررسی اندرکنش نمونه‌های رسی بنتونیت و کائولینیت و نانورس‌های صنعتی با آلاینده‌های فلزی سنگین سرب و مس و نقش کربنات در میزان نگهداشت آلاینده پرداخت. نتایج حاکی از تأثیر مثبت کربنات نانورس در نگهداری آلاینده‌ی مس و سرب بود.

در این پژوهش به بررسی مقایسه‌ی میزان جذب و نگهداری کادمیوم توسط نانورس کلوزایت Na^+ و نمونه رسی بنتونیت پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی- کاربردی است و در مقیاس آزمایشگاهی، به صورت ناپیوسته در سال ۱۳۹۰ در دانشکده علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد.

در این پژوهش، از نانورس و نمونه رسی بنتونیت استفاده شد. هدف از این انتخاب تعیین قابلیت جذب و نگهداری فلز سنگین کادمیوم توسط نانوذرات رسی می‌باشد. بدین منظور از نانو ماده رسی اصلاح شده با نام تجاری کلوزایت Na^+ استفاده گردید. این نانورس از شرکت "تولید رس جنوب آمریکا" تهیه شده است. نمونه رسی بنتونیت مورد استفاده نیز در این تحقیق بنتونیت تجاری، با نام "بنتونیت فلات ایران"، ارائه شده توسط شرکت تجاری "ایران باریت" است. این بنتونیت به صورت پودری سفید رنگ، مایل به شیری دیده می‌شود. برای ساخت محلول استاندارد کادمیوم از نیترات کادمیوم^۶ استفاده شد که محصول شرکت مرک می‌باشد. از آب مقطر یک بار تقطیر در آزمایش‌ها و رقیق سازی‌ها استفاده شده است. تمام محلول‌های آزمایش به طور مصنوعی با استفاده از نمک نیترات کادمیوم و آب دیونیزه تهیه شدند. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت و در محدوده 20 ± 2 انجام گرفت. برای تعیین ویژگی‌های ساختاری نانورس و بنتونیت قبل و بعد از اندرکنش با آلاینده کادمیوم، از دستگاه پراش سنخ اشعه‌ی ایکس^۷ مدل Xpert (pw 1840) ساخت شرکت فیلیپس و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۸ مدل (LEO-1455VP) استفاده شد. همچنین طیف جذبی مادون قرمز از نمونه نانورس و بنتونیت مورد مطالعه در محدوده‌ی عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر و با استفاده از دستگاه FTIR مدل Bomem ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$ St-Jean Baptiste Ave) اندازه‌گیری شد. مقدار اسیدیته خاک، در نسبت خاک و آب ۱ به ۱۰ تعیین شد. برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شد (هسه،^۹ ۱۹۷۱). اندازه‌گیری سطح مخصوص^{۱۰} خاک با استفاده از

چهاروجهی سیلیکا تشکیل شده است. کلوزایت Na^+ دارای بار منفی خالص روی سطوح لایه لایه است (ملک‌پور و مسلمی^۱، ۲۰۱۲). نانو مواد یک کارکرد نوید بخشی را در محیط‌های مختلف به دلیل سطح مخصوص بالا، واکنش پذیری و توانایی شان در پراکنده شدن در محلول‌های آبی مطرح می‌کند. نانو مواد معمولاً نمایش واکنش بالاتر و توانایی جذب بیشتر نسبت به همان مواد با اندازه‌ی طبیعی می‌باشند (اسپدینگ،^۲ ۲۰۰۵).

نقطه بار صفر^۳ در شیمی فیزیک مفهومی در ارتباط با پدیده جذب است و شرایط را هنگامی که چگالی بار الکتریکی روی یک سطح صفر است توضیح می‌دهد (پارکس و بروین^۴، ۱۹۹۶). نقطه بار صفر، (اسیدیته در نقطه بار صفر) اغلب به عنوان یک پارامتر مهم برای تجزیه و تحلیل بار سطحی الکتروستاتیکی استفاده شده است. هنگامی که اسیدیته محلول کمتر از مقدار نقطه بار صفر باشد، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و تمایل به جذب آنیون دارد و بالعکس برای اسیدیته محلول بیشتر از مقدار نقطه بار صفر، سطح جاذب دارای بار منفی بوده و تمایل به جذب کاتیون دارد (راو و کاشفدین، ۲۰۱۲)^۵. زمانی که اسیدیته محلول برابر با اسیدیته در نقطه بار صفر باشد، سطح جاذب خنثی می‌باشد.

از مطالعات انجام شده جذب توسط کانی‌های رسی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. کلز و یانگ (۲۰۰۲) به بررسی ویژگی‌های کائولینیت و نگهداری سرب و کادمیوم پرداختند. آزمایش‌های ناپیوسته در اسیدیته ۴ و ۶ و در غلظت‌های مختلف سرب و کادمیوم بین ۵۰ تا ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار ۵ گرم کائولینیت و ۵۰ میلی‌لیتر از محلول برای هر آزمایش انجام شد. اسیدیته در نقطه بار صفر کائولینیت تقریباً در اسیدیته‌ی ۲/۶ به دست آمد. میزان نگهداری کائولینیت برای فلز کادمیوم در اسیدیته‌ی ۶ بیشتر از ۴ بود ولی برای سرب تفاوت چندانی بین این دو اسیدیته مشاهده نشد، به عبارتی اندرکنش خاک با کادمیوم قویاً تحت تأثیر اسیدیته خاک بود. همچنین نتایج نشان داد که گونه‌های هیدروکسیل سرب و کادمیوم در اسیدیته ۴ و ۶ مشاهده نشدند و این یعنی رسوب سرب و کادمیوم به عنوان یک مکانیزم نگهداری غیر محتمل بود.

گوپتا و باتاچاریا (۲۰۰۸) جذب کادمیوم، نیکل و سرب را توسط مونت موریلونیت و کائولینیت مورد ارزیابی قرار دادند، اسیدیته و زمان تماس بهینه برای حذف کادمیوم توسط این دو جاذب به ترتیب برابر با ۵/۵ و ۲۴۰ دقیقه به دست آمد. مدل‌های سینتیکی متفاوتی برای اندرکنش فلز و رس برآزش داده شدند و ثابت شد که مدل سینتیک هو و همکاران از برآزش بهتری نسبت به بقیه مدل‌ها برخوردار است.

6- Cd(NO3)2.4H2O
7- X-ray Diffraction (XRD)
8- Scanning Electron Microscopy (SEM)
9- Hesse
10- Spacific Surface Area (SSA)

1 - Mallakpourea and Moslemia
2- Spedding.
3- Point of zero charge (Pzc)
4- Parks and Bruyn.
4- Rao and Kashifoddin

شد که از آن جمله اندازه‌گیری مواد آلی در نمونه های رسی بود. این آزمایش برای نشان دادن تمام خصوصیات نمونه های رسی بود.

نتایج طیف مادون قرمز

با توجه به جدول (۲) که از آزمایش FTIR به دست آمده است می‌توان نوع پیوند شیمیایی و طول موج مربوط به نانورس و بنتونیت را مشخص کرد. طیف مادون قرمز نانورس و بنتونیت مورد نظر قبل و بعد از جذب آلاینده کادمیوم در شکل (۱) و (۲) نشان داده شده است. در طیف مادون قرمز نانورس، بنتونیت حضور ارتعاش کششی -OH در پیوندهای *Al-OH* و *Si-OH* در طیف ۳۶۲۰ بر سانتیمتر مشاهده می‌شود. باند پهن در ۳۴۴۳ بر سانتیمتر نتیجه‌ی ارتعاش کششی -OH- آب بین لایه است. نقطه اوج در ۱۶۳۹ و ۱۶۹۶ بر سانتیمتر مربوط به باند خمشی *H-O-H* می‌باشد. نقطه اوج در ۱۶۳۷ و ۱۰۴۴ بر سانتیمتر به ترتیب ارتعاشات تغییر شکل آب بین لایه‌ای و پیوند کششی *Si-O* است. طیف IR نانورس دو باند نزدیک ۵۲۳ و ۴۶۵ می‌دهد که نشان دهنده‌ی ارتعاشات خمشی *Si-O-Al* و *Si-O-Si* می‌باشند. در جدول (۲) نوع پیوند شیمیایی و طول موج مربوط به آن مشخص شده است.

همان‌طور که از طیف‌ها بعد از جذب آلاینده کادمیوم نیز بر می‌آید، آلاینده در هر دو نمونه جاذب باعث تغییراتی در بازه‌ی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ بر سانتیمتر طول موج شده است. به طوری که در نانورس بعد از جذب کادمیوم شدت نقطه اوج در طول موج‌های ۱۶۹۶ و ۱۴۵۰ بر سانتیمتر کاهش یافته، همچنین در نمونه بنتونیت نیز شدت نقطه اوج در طول موج‌های ۱۶۹۹ و ۱۴۲۶ بر سانتیمتر نیز کاهش یافته است، که این موضوع می‌تواند مؤید این مطلب باشد که در فرایند جذب کادمیوم توسط نانورس و بنتونیت علاوه بر جذب فیزیکی و تبادل کاتیونی جذب شیمیایی نیز اتفاق افتاده است.

در تحقیقی که بر روی جذب مس روی بنتونیت برزلی توسط لی و همکاران (۲۰۱۲) انجام شد، در نتایج آزمون FTIR قبل و بعد از جذب مس تغییری مشاهده نشد که این مؤید این مطلب بود که فرایند جذب مس توسط بنتونیت به طور کامل تبادل کاتیونی بوده است.

در شکل‌های شماره (۱) و (۲) با توجه به تغییراتی که در پیوندهای شیمیایی قبل و بعد از فرایند جذب اتفاق افتاده است می‌توان در مورد نوع مکانیزم نیز قضاوت کرد که همان‌طور که گفته شده با توجه به این تغییرات مشخص شد که در فرایند جذب کادمیوم توسط نانورس و بنتونیت علاوه بر جذب فیزیکی و تبادل کاتیونی جذب شیمیایی نیز اتفاق افتاده است.

محلول اتیلن گلیکول مونو اتیل اتر (EGME) انجام شد (التانوی و آرنولد، ۱۹۷۳). برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک^۳، از محلول استات سدیم استفاده شد. نقطه بارصفر با استفاده از روش لاتایه و همکاران محاسبه شد (لاتایه و همکاران^۴، ۲۰۰۶).

آزمایش‌های جذب کادمیوم توسط نانورس و بنتونیت به صورت آزمایش‌های تعادلی ناپیوسته انجام شد. محلول‌های شامل نیترات کادمیوم در غلظت‌های ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۴ مولار تهیه شد. یک گرم جاذب که با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شد و در ظروف پلی پروپیلن ۱۰۰ میلی لیتری به عنوان ظرف واکنش و ۵۰ میلی لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت- خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. ۲۴ ساعت بعد این سوسپانسیون دوباره به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد و نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا سیستم کاملاً همگن شده و تبادل کاتیونی لازم، صورت گیرد. پس از این مرحله، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک، به وسیله سانتریفیوژ نمودن با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه برای بنتونیت و ۹۰۰۰ دور در دقیقه برای نانورس، به وسیله دستگاه سانتریفیوژ جدا شد. بخشی از فاز مایع به دقت جدا شد و این محلول به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل varian 220 ساخت کشور استرالیا تحلیل شد. مقادیر کادمیوم موجود در فاز مایع اندازه گیری شد. مقادیر جذب شده فلزات سنگین در خاک، از تفاضل مقادیر محلول اصلی از مقادیر اندازه گیری شده در فاز مایع، به دست آمد، آزمایش‌ها سه بار تکرار شد. قابل توجه است که مقادیر اسیدیت سوسپانسیون خاک- الکترولیت برای کلیه نمونه‌ها توسط دستگاه اسیدیت متر اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

نتایج و ویژگی‌های نانورس کلوزایت Na+ و بنتونیت

در جدول (۱) برخی مشخصات جاذب‌های مورد مطالعه آورده شده است. نتایج حاصل از اسیدیت در نقطه بار صفر نشان داد سطح نانورس مورد مطالعه از اسیدیت برابر ۲ تا ۸ همواره منفی است و تمایل به جذب کاتیون دارد. در واقع اسیدیت در نقطه بار صفر کوچکتر از ۲ است. بنابراین در اسیدیت اولیه غلظت‌ها که تقریباً $4/8 \pm 1$ بود جاذب‌ها تمایل به جذب کاتیون دارند.

یک‌سری آزمایش‌های تکمیلی در مورد مشخصات نمونه های بتنی نانورس و بنتونیت در آزمایشگاه دانشگاه بوعلی سینا در همدان انجام

1-Ethylene Glycol Mono-ethyl Ether

2-Eltantawy and Arnold.

3-Cation Exchange Capacity (CEC)

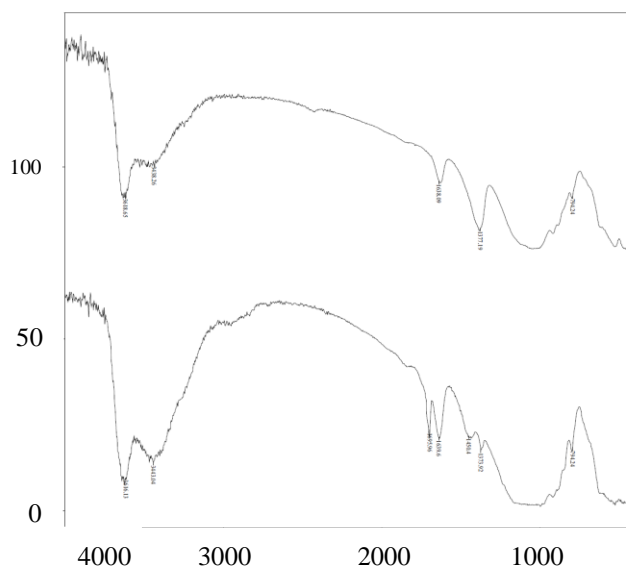
4-Lataye et al.

جدول ۱- مشخصات نمونه رسی بتونیت و نانورس کلوزایت Na^+

خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی	بتونیت	نانورس کلوزایت Na^+
اسیدیته (۱:۱۰)	۹/۸۷	۱۰/۳
درصد کربنات (%)	۸	۰
مواد آلی (%)	۱	۶
سطح مخصوص (مترمربع بر کیلوگرم $\times 10^{-3}$)	۴۱۶/۵	۵۲۴/۸
ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بر کیلوگرم خاک)	۶۹/۰۴	۸۴/۶
وزن مخصوص	۲/۷۹	۲/۸۶
کانی های اصلی	مونت موریلونیت، کلسیت، کوارتز	مونت موریلونیت
اسیدیته در نقطه بار صفر	تقریباً ۲	تقریباً ۲

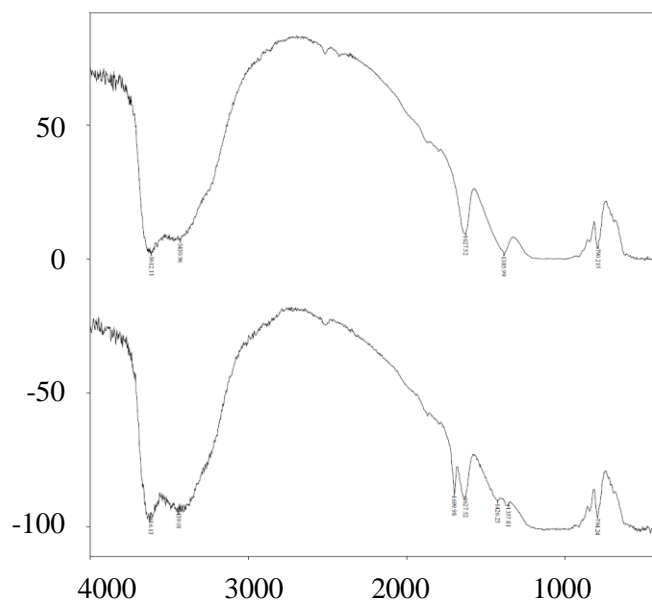
جدول ۲- پیوندهای شیمیایی و طول موج آن‌ها در نانورس و بتونیت

نوع پیوند شیمیایی	طول موج (بر سانتیمتر)
O-H (Al-OH, Si-OH)	۳۶۲۰
O-H (H-OH)	۳۴۴۳
H-O-H	۱۶۹۶، ۱۶۳۹
H-O-H	۱۶۳۷
Si-O	۱۰۴۴
Si-O-Al	۵۲۳
Si-O-Si	۴۶۵

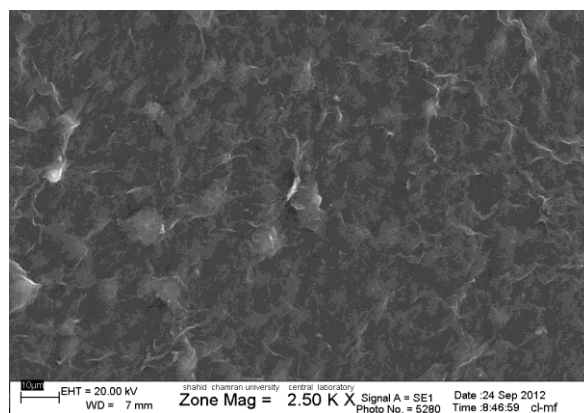


شکل ۱- آزمون FTIR مربوط به نانورس قبل و بعد از جذب کادمیوم در غلظت ۱۱۲۴ میلی گرم در لیتر (طول موج نسبت به عبورپذیری)

معتمدی و معاضد: بررسی فرایند نگهداشت آلاینده فلز سنگین...



شکل ۲- آزمون FTIR مربوط به نمونه رسی بنتونیت قبل و بعد از جذب کادمیوم در غلظت ۱۱۲۴ میلی گرم در لیتر (طول موج نسبت به عبورپذیری)

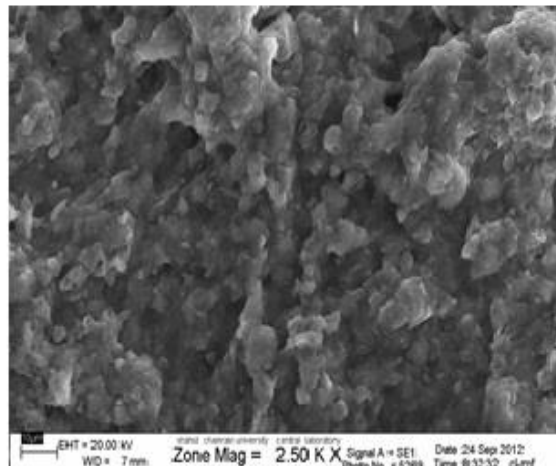
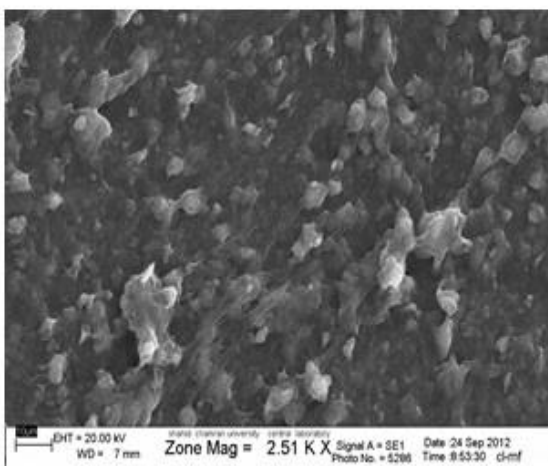
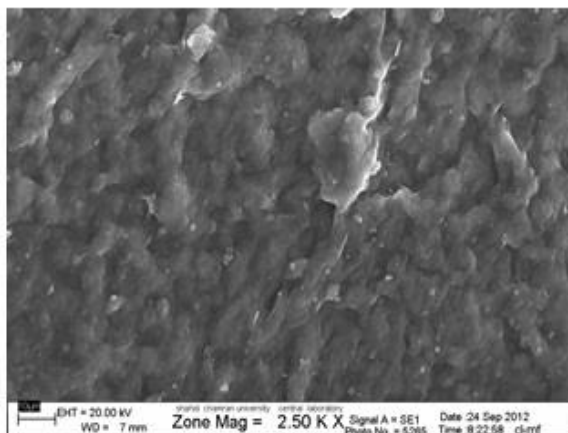


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانورس Cloisite@Na⁺ (بالا) و نانورس Cloisite@Na⁺ در حضور ۱۱۲۴ میلی گرم در لیتر کادمیوم (پایین) با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر

است، نمونه رسی دارای ساختار لایه‌ای می‌باشد. از نکات قابل توجه که در تصاویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی به وضوح قابل رویت است، خلوص قابل توجه و همگنی مناسب در نمونه نانورس مورد مطالعه است، بر اساس تصویر ارائه شده می‌توان سطح مخصوص بالای نمونه رسی را مشاهده کرد.

نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

بر اساس نتایج آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد که اندازه ذرات نانورس از بنتونیت ریزتر است. شکل (۳) تصویر نانورس مورد استفاده و شکل (۴) نمونه بنتونیت در این تحقیق را توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد. همان‌طور که بر اساس ریخت شناسی نمونه رسی قابل مشاهده



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی بنتونیت (بالا) و بنتونیت در حضور ۱۱۱۲۴ میلی گرم در لیتر کادمیوم (پایین) با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر

دهنده بیشتر بودن این کانی نسبت به بقیه کانی ها در این ماده است. که این موضوع صحت ماده مورد استفاده را تأیید می کند. پراش اشعه ایکس از نانورس در شکل (۵) یک نقطه اوج مونت موریلونیت در $d\text{-spacing} = 11/97 \text{ \AA}$ را نشان می دهد که در آن $7/4 = 20$ می باشد. همان طور که در شکل (۵) مشاهده می شود در پراش اشعه ایکس نانورس بعد از اندرکنش با کادمیوم پهنای پیک از حالت تیز^۱ خارج شده و پهن تر^۲ شده و همچنین شدت نقاط اوج کاهش یافته است.

قابل توجه است که در پراش اشعه ایکس نانورس و بنتونیت بعد از جذب آلاینده تغییری در موقعیت نقاط اوج ایجاد نشده است.

بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده، مشاهده می شود که ضخامت ورقه های سیلیکاتی نمونه نانورس در ابعاد نانو می باشد. حضور کادمیوم سبب تغییر ساختار هر دو نمونه از ساختار پراکنده به ساختار درهم شده است. ساختار ایجاد شده در حضور کادمیوم، تخلخل و حفره های بیشتری در مقایسه با نمونه های فاقد آلودگی دارد. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی با نتایج اوحدی و همکاران (۱۳۸۷) هم خوانی دارد.

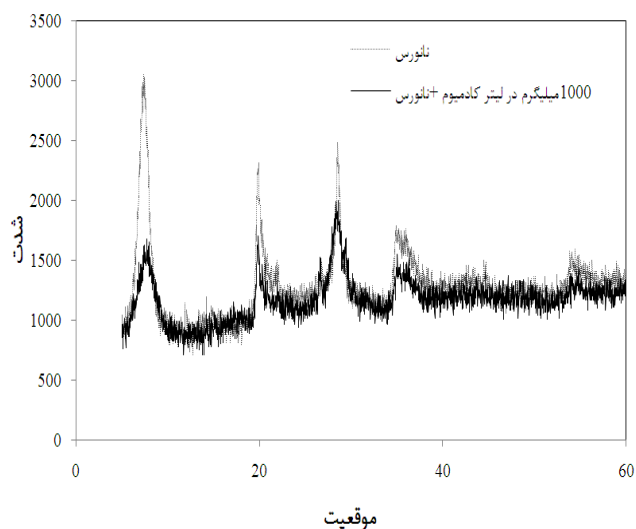
نتایج پراش اشعه ایکس

برای تعیین ساختار و جنس مواد تشکیل دهنده جاذب مورد مطالعه در تحقیق از دستگاه طیف سنج پراش پرتو ایکس استفاده شد. با توجه به اینکه هر کانی موقعیت پیک خاص مربوط به خود را دارد، مثلاً کانی مونت موریلونیت که کانی اصلی نانورس می باشد دارای موقعیت نقطه اوج در بازه می باشد و شدت زیاد آن نیز نشان

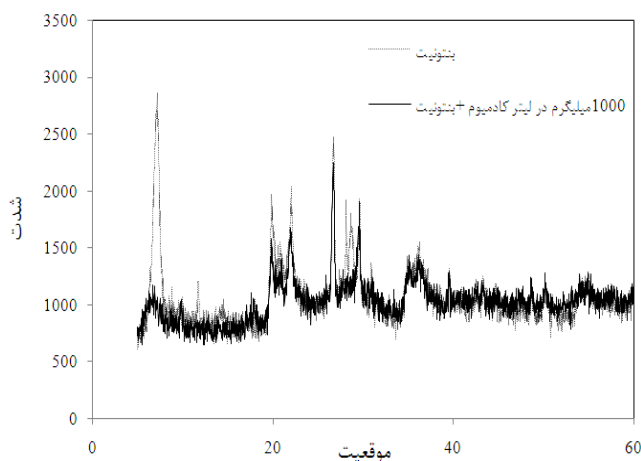
1- Sharp

2 -Broad shoulder

معمدی و معاضد: بررسی فرایند نگهداشت آلاینده فلز سنگین...



شکل ۵- تغییرات شدت و موقعیت نقاط اوج در نانورس کلوزایت Na^+ ناشی از افزایش ۱۲۴ میلی گرم در لیتر کادمیوم



شکل ۶- تغییرات شدت و موقعیت نقاط اوج در نمونه رسی بنتونیت ناشی از افزایش ۱۱۲۴ میلی گرم در لیتر کادمیوم

شده است که در نتیجهی آن شدت نقطه اوج اصلی و دوم کاهش یافته است که این نتیجه با نتیجه اوحدی و امیری (۱۳۹۰)، همخوانی دارد. همچنین پهن تر شدن نقطه اوج احتمالاً نشان دهندهی این است که کادمیوم هیدراته شده و جذب سطح سیلیکات می شود و با از طریق نفوذ در دالان های رس احتمالاً در گسترش فاصله ی لایه های آن نقش داشته است که این نتیجه نیز با نظر دیگر پژوهش ها (پاندی و میشرآ، ۲۰۱۱)، مطابقت دارد.

ارزیابی طیف اشعه ایکس به عنوان یک معیار در تعیین ریزساختار خاک ها شناخته شده است. به طوری که طیف اشعه ایکس نمونه های رسی دارای ساختار پراکنده دارای شدت بیشتری در مقایسه با نقطه اوج طیف اشعه ایکس نمونه های رسی دارای ساختار درهم است. به منظور بررسی تأثیر آلاینده کادمیوم بر ریزساختار نمونه های مورد مطالعه، طیف اشعه ایکس از نمونه مورد مطالعه قبل و بعد از اندرکنش با کادمیوم گرفته شد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶) با افزایش غلظت آلاینده کادمیوم، شدت نقطه اوج اصلی (مونت موریلونیت) کاهش یافته است. همچنین نقطه اوج دوم و سوم دچار تغییر محسوسی شده اند. این موضوع مؤید این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه

-
- 1- Galleries
 - 2- Lamellar
 - 3-Pandey and Mishra.

سرب و قابلیت بیشتر نگهداری آلایندگی فلز سنگین سرب توسط نمونه‌ها نسبت به آلایندگی فلز سنگین کادمیوم نسبت داد. نگهداری فلزات سنگین به مقدار زیادی به اسیدیته محیط وابسته است (امیری، ۱۳۸۷؛ یانگ و فادانگچویت، ۱۹۹۳). همچنین ترتیب انتخابی به نوع خاک، اسیدیته محیط و شرایطی که در آن اندرکنش خاک و آلودگی صورت می‌گیرد بستگی دارد (یانگ، ۲۰۰۰). در اسیدیته‌های کمتر از ۲/۵ تقریباً تمامی فلزات به شکل حل شده هستند، در حالی که با افزایش اسیدیته، جذب و نگهداری فلزات سنگین به دلیل حضور تمام فلزها در فرایند جذب و نگهداری فلز سنگین افزایش می‌یابد (امیری، ۱۳۸۷؛ یانگ و فادانگچویت، ۱۹۹۳). به نظر می‌رسد که تفاوت میزان جذب و نگهداری کادمیوم در جذب-های نانورس کلوزایت Na^+ و بنتونیت به دلیل تفاوت در سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی این دو باشد زیرا همان‌گونه که مشخص شده است سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی نانورس کلوزایت Na^+ بیشتر از بنتونیت می‌باشد.

بررسی تغییرات اسیدیته با میزان نگهداری کادمیوم

تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که حضور آلایندگی فلز سنگین سبب کاهش اسیدیته خاک می‌شود (کلز و یانگ، ۲۰۰۲؛ میراندا تروینو و کلز، ۲۰۰۳). میزان تغییر اسیدیته نمونه‌ها در مقابل افزایش غلظت آلایندگی و میزان جذب آلایندگی در شکل (۸) نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش غلظت آلایندگی، میزان اسیدیته در نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

در محور عمودی شکل (۷)، منظور از میزان آلایندگی جذب شده، قابلیت نگهداری نانورس و بنتونیت می‌باشد. همان‌طور که می‌دانیم قابلیت نگهداری شامل فرایند جذب فیزیکی، شیمیایی و رسوب می‌باشد.

در این مرحله از آزمایش اسیدیته نهایی نمونه‌ها در محلول‌های الکترولیت اندازه‌گیری شده است. در واقع میزان غلظت اولیه آلایندگی تغییر کرده و اسیدیته نهایی الکترولیت اندازه‌گیری شده است.

گونه‌های کادمیوم موجود در آب دیونیزه به فرم‌های یون کادمیوم دو بار مثبت، هیدروکسید کادمیوم یک بار مثبت، هیدروکسید کادمیوم و رسوب هیدروکسید کادمیوم و ... می‌باشند. غلظت گونه هیدرولیز شده به غلظت کادمیوم و اسیدیته محلول بستگی دارد. یون‌های کادمیوم دو بار مثبت تنها گونه یونی موجود در محلول در اسیدیته کمتر از ۶ هستند. در اسیدیته بیشتر از ۸ گونه غالب هیدروکسید کادمیوم و در اسیدیته کمتر از ۸ گونه غالب هیدروکسید کادمیوم یک بار مثبت و یون کادمیوم دو بار مثبت است.

با توجه به طیف مادون قرمز و همچنین پراش اشعه ایکس نمونه‌ها، مشخص است که ترکیب اصلی در هر دو نمونه تقریباً مشابه می‌باشد. به عبارت دیگر تفاوت اصلی دو نمونه در سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی شان می‌باشد.

مشخصات جذب و نگهداری کادمیوم در نانورس و بنتونیت

شکل (۷) میزان جذب و نگهداری آلایندگی فلز سنگین کادمیوم توسط نانورس و نمونه‌ی رسی بنتونیت را نشان می‌دهد. منحنی شکل (۷) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه فلز میزان نگهداری فلز توسط نانورس و بنتونیت نیز بیشتر می‌شود. برای نانورس تا غلظت ۵۲۶ میلی‌گرم برلیتر شیب نمودار زیاد است و تقریباً کل غلظت اولیه فلز توسط نانورس نگهداری می‌شود، ولی کم‌کم در غلظت‌های بالاتر شیب منحنی کم می‌شود. برای بنتونیت نیز تا غلظت ۲۲۴ میلی‌گرم برلیتر شیب نمودار زیاد است و تقریباً کل غلظت اولیه فلز توسط بنتونیت نگهداری می‌شود، ولی کم‌کم در غلظت‌های بالاتر شیب منحنی کم می‌شود و منحنی مسطح می‌شود. شیب بیشتر منحنی نانورس در غلظت‌های بالا نسبت به بنتونیت قابلیت جذب بیشتر نانورس نسبت به بنتونیت را نشان می‌دهد.

از آنجا که یکی از فرایندهای تأثیرگذار بر قابلیت جذب و نگهداری آلودگی فلز سنگین در کانی‌های رسی، وجود بار منفی ذرات رسی است، میزان قابلیت تبادل کاتیونی و سطح مخصوص فعال رس نقش عمده‌ای را در ارزیابی قابلیت جذب آلایندگی توسط رس ایفا می‌کنند (اوحدی و چوبجیان لنگرودی، ۱۳۹۰). مقایسه‌ی درصد جذب نمونه‌های نانورس و بنتونیت در شکل (۷) نشان می‌دهد، در حالیکه در غلظت‌های آلودگی کم، الگو و مقدار جذب آلودگی نمونه نانورس و بنتونیت مشابه است، اما با افزایش غلظت آلودگی، نانورس بیشتر از بنتونیت آلایندگی کادمیوم را جذب نموده است. به عبارت دیگر، از آنجا که نمونه‌ی بنتونیت مورد استفاده به واسطه‌ی داشتن ۸ درصد کرنات از قابلیت نگهداری خوبی برخوردار است، میزان قابلیت جذب بیشتر نمونه‌ی نانورس را می‌توان به زیاد بودن سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی آن نسبت داد. این نتایج با نتایج قبلی دیگر پژوهشگران (گوپتا و باتاچاریا، ۲۰۰۸) مطابقت دارد.

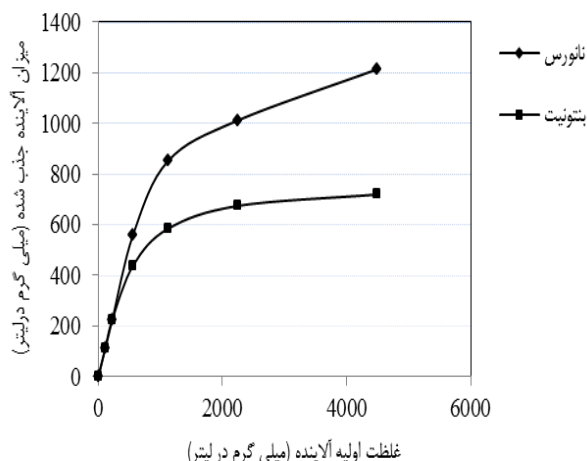
در پژوهشی که برای دو آلایندگی سرب و مس توسط اوحدی و امیری (۱۳۹۰) انجام شد. نتایج حاکی از این بود که برای دو آلایندگی فلز سنگین مس و سرب، بنتونیت دارای قابلیت جذب و نگهداری بیشتری نسبت به نانورس می‌باشد، که این نتایج را می‌توان به حضور ۸ درصد کرنات موجود در بنتونیت نسبت داد، به‌طوریکه حضور این درصد کرنات سبب نگهداری آلایندگی سرب به صورت رسوبات کرناتی در نمونه‌ی بنتونیت شده است. همچنین تفاوت بیشتر جذب سرب در پژوهش نامبرده نسبت به کادمیوم (در تحقیق حاضر) را می‌توان به تأثیر بیشتر کرنات موجود در بنتونیت در جذب

1- Yong and Phadangchewit

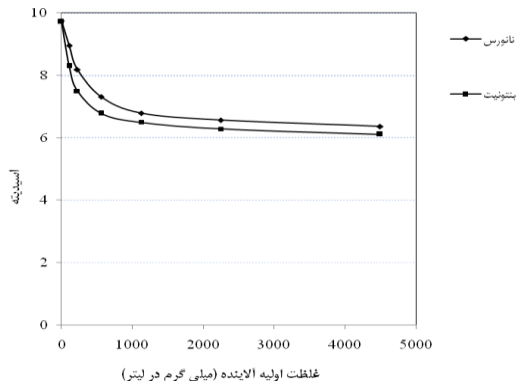
2- Yong.

3- Miranda-Trevino and Coles.

معتدلی و معاضد: بررسی فرایند نگهداشت آلاینده فلز سنگین...



شکل ۷- منحنی مقایسه‌ای قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین کادمیوم توسط نمونه بتنویت و نانورس کلوزایت Na^+



شکل ۸- منحنی مقایسه‌ای تغییرات اسیدیته نمونه بتنویت و نانورس کلوزایت Na^+ تحت تأثیر آلاینده فلز سنگین کادمیوم

کادمیوم توسط جاذب می‌گردد. در بازه قلیایی، رسوبدهی نقش بسزایی در حذف یون‌های کادمیوم به فرم رسوب هیدروکسید کادمیوم ایفا می‌کند. احتمال رسوبدهی هیدروکسیدهای فلزی در حفرات و فضاهای اطراف ذرات جاذب بسیار کم است، زیرا فرایند جذب از لحاظ سینتیکی سریع‌تر از فرایند رسوبدهی است. بنابراین می‌توان گفت که حذف یون کادمیوم دو بار مثبت در مقادیر اسیدیته کمتر از ۸ به‌طور غالب توسط فرایند جذب کنترل می‌شود. اما می‌توان انتظار داشت که این مقدار در اسیدیته بیشتر از ۸ به‌طور قابل توجهی با رسوب هیدروکسید کادمیوم افزایش یابد. منحنی شکل (۷) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یون فلزی، جذب نیز به‌طور پیوسته افزایش پیدا می‌کند، در حالیکه تغییرات در اسیدیته سوسپانسیون کمتر است. این نتایج حاکی از این است که گونه‌ی هیدروکسید کادمیوم یک بار مثبت در غلظت‌های بالاتر فلزات سنگین قرار دارد.

مشابه‌اً در منحنی‌های تغییرات اسیدیته شکل (۸) مشاهده می‌شود که میزان افت در اسیدیته برای غلظت‌های ۵۲۶ میلی‌گرم در لیتر برای نانورس و ۲۲۴ میلی‌گرم در لیتر برای بتنویت زیاد است و با افزایش غلظت فلز شیب منحنی کمتر شده و منحنی مسطح می‌شود. در اسیدیته‌های اسیدی ۳ و ۴ گروه‌های کربونیل موجود در سطح ذرات جاذب باعث ایجاد بار مثبت شده و سبب دفع یون‌های یون کادمیوم دو بار مثبت می‌شود. همچنین رقابتی بین یون‌های هیدروژن با یک بار مثبت (پروتون) موجود در محیط و یون‌های کادمیوم دو بار مثبت برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می‌گردد. در اسیدیته‌های ۵ و ۶ به‌علت افزایش مقدار هیدروکسید در محیط (نسبت به اسیدیته ۳ و ۴)، بازده و ظرفیت جذب کاتیون‌های کادمیوم دو بار مثبت افزایش می‌یابد. در اسیدیته‌های بالاتر از ۶ مجموعه‌های هیدروکسیلی قابل حل هیدروکسید کادمیوم یک بار مثبت تشکیل شده و باعث کاهش جذب

گرفته شده‌ی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی نیز تأیید شد.

نتیجه گیری

- نتایج اخذ شده در این تحقیق را می‌توان به شرح ذیل خلاصه نمود:
- (۱) در میان دو نمونه‌ی مورد مطالعه قابلیت نگهداری آلایندة توسط نمونه نانورس کلوزایت Na^+ از نمونه بنتونیت بیشتر بوده است.
 - (۲) در میان مکانیسم‌های فعال خاک در نگهداری آلایندة فلز سنگین فاز تبادلی نقش اصلی را ایفا می‌کند.
 - (۳) نمونه‌های نانورس کلوزایت Na^+ به واسطه داشتن سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ‌تر، قابلیت نگهداری آلودگی بیشتری دارند.
 - (۴) بر اساس نتایج حاصل در اسیدپتة های بزرگتر از ۷ حذف فلز سنگین توسط نانورس کلوزایت Na^+ و نمونه بنتونیت به صورت کامل است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از مدیریت امور آزمایشگاه‌های منابع آب و خاک و رسوب سازمان آب و برق خوزستان، خصوصاً آقایان مهندس نادر حسینی زارع و مهندس قدرت اله روشنفکر برای فراهم کردن بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر و قدردانی نمایند.

منابع

- ۱- اسماعیلی ساری، ع. ۱۳۸۱. آلایندة‌ها، بهداشت و استانداردهای محیط زیست. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، چاپ اول.
- ۲- امیری، م. ۱۳۸۷. استفاده از نانورس‌ها در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی به منظور جذب آلایندة‌های فلز سنگین، پایان نامه کارشناسی ارشد، رشته ژئوتکنیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، ۱۹۷ صفحه.
- ۳- اوحدی، و.ر. و س.ا. چوبچیان لنگرودی. ۱۳۹۰. تأثیر ظرفیت و غلظت کاتیون بر نتایج آنالیز پرتو ایکس کانی رسی اسمکتیت. مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران، ۱۹(۲): ۲۸۰-۲۷۱.
- ۴- اوحدی، و.ر.، حقایق، ع. و ح. بایسته. ۱۳۸۷. تأثیر آلایندة‌های فلز سنگین بر عملکرد مخلوط ماسه و بنتونیت در مراکز دفن مهندسی زباله. مجله فنی و مهندسی مدرس، ۱۱(۷): ۷۱-۸۲.
- ۵- اوحدی، و.ر. و ا.ه. امید. ۱۳۹۰. بررسی اثر استخراج آلایندة سرب توسط EDTA بر رفتار و خصوصیات مکانیکی خاک بنتونیت، ششمین کنگره ملی مهندسی عمران، سمنان، دانشگاه سمنان، ۶ و ۷ اردیبهشت.
- ۶- اوحدی، و.ر. و م. امیری. ۱۳۹۰. رفتار ژئوتکنیک زیست محیطی نانورس‌ها در اندرکنش با آلایندة‌های فلز سنگین. مجله امیر کبیر، ۴۲ (۳)، ۳۶-۲۹.
- ۷- طاحونی، ش. ۱۳۸۵. اصول مهندسی ژئوتکنیک، جلد اول- مکانیک خاک، ویرایش دوم، موسسه انتشارات پارس آئین.

در اسیدپتة های بالاتر از ۴، همه‌ی فازهای ذکر شده در روند جذب و نگهداری شرکت می‌کنند، این امر عامل اصلی بالا بودن میزان جذب در اسیدپتة های بالاست. وقتی اسیدپتة کاهش می‌یابد از مشارکت فازهای مختلف کاسته می‌شود، به طوری که شرایط انحلال کربنات فراهم گشته و باعث کاهش جذب فیزیکی فلزات سنگین می‌گردد. در اسیدپتة های کمتر از ۴، تنها فاز قابل تعویض یا جذب الکترواستاتیکی است که نقش اصلی را در نگهداری فلزات سنگین ایفا می‌کند.

نکته مهم دیگر این است که در غلظت‌های پایین آلایندة فلز سنگین کادمیوم جداسازی دو فاز جامد از مایع در دو نمونه کمی مشکل‌تر از جداسازی دو فاز در غلظت‌های بالا بود و نیاز به سانتریفیوژ با دور بالا تا ۹۰۰۰ دور در دقیقه داشت، در صورتی که در غلظت‌های بالا جداسازی دو فاز توسط سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه نیز کافی بود. علت این امر این است که از نظر ریز ساختاری، با افزایش غلظت نمک محلول در آب ساختمان خاک رس از پراکنده به مجتمع میل می‌کند، به طوری که ذرات رس رسوب شده در محیط‌های آب شور بیشتر دارای ساختمان مجتمع هستند. زیرا در آب‌های شور الکترولیت قوی وجود دارد که این الکترولیت‌ها نیروهای دافعه‌ی بین ذرات رس را کم کرده و باعث افزایش نیروی جاذبه بین ذرات می‌شود و بنابراین میزان مجتمع بودن ساختمان رس افزایش می‌یابد (اوحدی و امید، ۱۳۹۰). این نتایج توسط تصاویر

- 8- Axtell, N. R., Sternberg, S. P. K. Claussen, K. 2003. Lead and nickel removal using microspora and lemna minor. *Bioresour. Technol.* 89, (41).
- 9- Bhattacharyya, K.G. and S.S.,Gupta.2006. Adsorption of Chromium (VI) from water by clays. *Industrial Engineering Chemistry. Res.* 2006. 45: 7232-7240.
- 10- Coles, C.A. and R.N. Yong. 2002. Aspect of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. *Journal of Applied Clay Science.* 22: 39-45.
- 11- Eltantawy, I.M., and P.W.Arnold. 1973. Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays. *Soil Science*, 24(2): 232–238.
- 12- Gupta, S.S., and K.G. Bhattacharyya. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87: 46–58.
- 13- Gupta, V.K., and A. 2012. Nayak, "Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbent prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*, 1180: 81-90.
- 14- Hesse, P. R. 1971. A textbook of soil chemical analysis. William Clowes and Sons, 519p.
- 15- Lataye, D.H., Mishra, I.M. and I.D. Mall. 2006. "Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption on bagasse fly ash". *Industrial Engineering Chemistry Res.* 45: 3934–3943.
- 16- Li, Y., Wang, J., Wang, X., and J. Wang. 2012. Adsorption–Desorption of Cd(II) and Pb(II) on Ca-Montmorillonite, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research.* 51; 6520–6528.
- 17- Mallakpoura, Sh, and S. Moslemia. 2012. Dispersion of chiral amino acid organomodified Cloisite Na⁺ in poly (vinyl alcohol) matrix for designing of novel bionanocomposite films. *Journal of Progress in Organic Coatings.*74: 8– 13
- 18- Miranda-Trevino, J. and C. Coles.2003. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science* 23, 133– 139.
- 19- Ozdes, D.; Gundogdu, A.; Kemer, B. and C. Duran. 2009. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J. Hazard. Mater.* 166:1480.
- 20- Pandey, S. and Sh.B. Mishra.(2011). "Organic–inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionano - composites for hexavalent chromium uptake", *Journal of Colloid and Interface Science* 361: 509–520
- 21- Parks, G.A. and P.L. de Bruyn. 1996. The zero point of charge of oxides. *Journal of Physical Chemistry.* 66: 967- 973.
- 22- Rao, R. A. Kh. and M. Kashifuddin. 2012. Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays. *Arabian Journal of Chemistry.*
- 23- Spedding, I. 2005. "Nanoclay- a new beginning for old products". Director, Acme Nano Products. Pty. Ltd.
- 24- Yong, R. N. 2000. *Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation*, CRC Press.
- 25- Yong, R. N. and Y. Phadangchewit. 1993. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils, *Can. Geotech. Journal.* 30: 821-833.