

ارزیابی کارایی جاذب نانو رس بنتونیت در حذف کروم و کبالت از محلول‌های

آبی: مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب

هاجر مریخ‌پور^{۱*}، سهیل سبحان اردکانی^۲

۱- استادیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه سید جمال‌الدین اسدآبادی، اسدآباد، ایران

۲- دانشیار، دانشکده علوم پایه، گروه محیط‌زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

چکیده	مقاله پژوهشی اصیل
مقدمه از آنجا که جذب سطحی یکی از موثرترین روش‌های حذف فلزات سنگین از محیط است، لذا این پژوهش با هدف بررسی کارایی جاذب نانو رس بنتونیت در حذف کروم و کبالت از محلول آبی سنتتیک انجام یافت. مواد و روش‌ها همه مراحل آزمایش تحت شرایط بهینه انجام و به صورت ناپیوسته از جاذب نانو رس بنتونیت استفاده شد. اثر متغیرهای pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه ماده جذب شونده و زمان تماس بر کارایی حذف کروم و کبالت بررسی شد. همچنین به منظور تعیین ثابت سرعت فرآیند جذب، داده‌ها با دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه و با ایزوترم‌های لانگ‌مویر و فروندلیخ مطابقت داده شدند. پردازش آماری نتایج نیز توسط نرم‌افزار آماری SPSS انجام یافت. یافته‌ها در مطالعه زمان تعادل، پس از ۳۰ دقیقه کارایی جذب کروم و کبالت به ترتیب ۹۸/۲ و ۹۸/۹٪ حاصل شد. بیشینه جذب کروم و کبالت به ترتیب در pH های ۳ و ۵ پس از گذشت ۳۰ دقیقه مشاهده شد. از طرفی بیشترین کارایی جذب کروم و کبالت به ترتیب در مقادیر ۰/۵ و ۲ g از جاذب مشاهده شد و با افزایش غلظت جاذب، کارایی جذب روند صعودی قابل ملاحظه نداشت. مطالعات سینتیک جذب نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی با داده‌ها همخوانی داشت. همچنین مدل‌های ایزوترم‌های فروندلیخ و لانگ‌مویر از توانایی توصیف داده‌های جذب برخوردار بودند ($r^2 > 0/9$). نتیجه‌گیری بر اساس نتایج حاصل جاذب نانو رس بنتونیت از توان حذف یون‌های فلزات سنگین سمی از نمونه‌های حقیقی برخوردار است. کلیدواژه‌ها ایزوترم جذب، محلول آبی، نانو رس بنتونیت، کروم، کبالت	تاریخ دریافت: ۹۶/۶/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۷ *نویسنده مسئول: هاجر مریخ‌پور، دانشکده کشاورزی، دانشگاه سید جمال‌الدین اسدآبادی، اسدآباد، ایران تلفن: ۰۸۱۳۳۱۱۷۸۰۷ پست الکترونیک: Hajar.merrikhpour@gmail.com

بوم‌سازگان‌های طبیعی و انسان‌ساخت بطور جدی مورد

مقدمه

توجه است (۱). فلزات سنگین در زمره مهم‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیستی به‌شمار می‌آیند که در اثر

امروزه تخلیه فاضلاب صنعتی حاوی انواع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین سمی از لحاظ سلامت



فعالیت‌های کشاورزی، صنعتی و توسعه شهری میزان ورود آنها به محیط و به‌ویژه منابع آبی رو به افزایش است (۲). فلزات سنگین با ایجاد سازوکارهای متعدد سبب به‌هم خوردن تعادل در موجودات زنده به‌ویژه انسان می‌شوند و طیف گسترده‌ای از عوارض و اختلالات از جمله سرطان‌زایی، اثر بر سیستم اعصاب مرکزی و محیطی، اثر بر پوست، اثر بر دستگاه گوارش، اثر بر سیستم گردش خون، اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد و طحال و غیره را بوجود می‌آورند (۳ و ۴). کروم (III) و کبالت (II) در مقادیر کم برای بدن ضروری هستند. در حالی‌که کروم (VI) بسیار خطرناک است و اثرات بسیار مخرب بر سلامتی انسان دارد که از جمله می‌توان به ایجاد زخم معده، آماس پوست، حساسیت‌های پوستی، آثار مخرب بر سیستم تنفسی، نابودی تدریجی کلیه‌ها، کبد، معده، روده و سرطان‌زایی اشاره کرد. ورود مقادیر بیش از حد نیاز کبالت به بدن نیز باعث ایجاد بیماری آسم، التهاب ریه‌ها، ایجاد حالت تهوع و استفراغ و بروز مشکلات جدی در قلب، کبد، جنین و ایجاد سرطان می‌شود (۵).

از این‌رو، کاربرد روش‌های کاهش آلاینده‌ها و به‌ویژه فلزات سنگین در محیط به سطوح غیر زیان‌آور و یا مخاطره‌آمیز، به یکی از دغدغه‌های انسان تبدیل شده است. در این راستا، روش‌های مختلفی از جمله فرآیند جذب سطحی توسط جاذب‌های طبیعی و سنتتیک برای کاهش و یا حذف یون‌های فلزی از محیط معرفی شده است که در این بین تکنیک‌های موثر، مقرون بصره و دوستدار محیط زیست بیشتر مد توجه بوده‌است (۶). امروزه انواع مختلفی از جاذب‌های مصنوعی یا مواد قابل تبادل در قالب تولیدات تجاری، در دسترس هستند. هر چند به‌دلیل هزینه بالای سنتز و مشخص نبودن پیامدهای ناشی از باقی‌ماندن آنها در محیط، کاربردشان عمومیت لازم را پیدا نکرده است. این در حالی است که، جاذب‌های طبیعی

به‌دلیل هزینه کم، در دسترس بودن و نیز میل ترکیبی قوی با فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله این جاذب‌ها، می‌توان به انواع رس با ویژگی‌های منحصر بفرد همچون قابلیت جذب بالا، بی‌خطر بودن یون‌های تبدیلی آن برای محیط‌زیست، توانایی نگهداری و جذب سطحی کاتیون‌ها و آنیون‌ها از طریق تبادل یون، سطح ویژه زیاد، پایداری بالای فیزیکی و شیمیایی، ساختمان لایه‌ای، برخورداری از ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، قیمت مناسب و در دسترس بودن اشاره کرد (۷-۹). بنتونیت نوعی رس از گروه اسمکتایت (مونت موریلونیت) است که تمایل زیادی برای جذب آب در بین لایه‌های خود دارد و به‌دلیل برخورداری از ویژگی‌هایی همچون نرم‌بودن، تورم‌پذیری، کلوئیدی بودن و قابلیت مخلوط‌شدن با آب، خمیری شدن و چسبندگی و چسبانندگی، دارای مصارف پرشماری است و به‌ویژه به‌عنوان جاذب فلزات سنگین به شکل وسیعی در دو دهه اخیر مورد استفاده قرار گرفته است (۱۰ و ۱۱).

تاکنون چند مطالعه در رابطه با حذف فلزات سنگین از انواع پساب و فاضلاب توسط بنتونیت به‌عنوان جاذب انجام یافته است. در پژوهشی از بنتونیت به‌عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از پساب دباغی استفاده شد (۱۲). در پژوهشی از بنتونیت به‌عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی استفاده شد (۱۳). در پژوهشی جذب کبالت از محلول‌های آبی توسط بنتونیت طبیعی و اصلاح‌شده بررسی و مقایسه شد (۱۴). در مطالعه‌ای جذب سرب از محلول‌های آبی توسط بنتونیت بررسی شد (۱۵). طی پژوهشی به بررسی اثر متقابل حضور کادمیوم و سرب بر روی جذب مس توسط بنتونیت پرداخته شد (۱۶). و روی توسط بنتونیت طبیعی انجام یافت (۱۰).



با توجه به اهمیت کاربرد جاذب های طبیعی و دوستدار محیط در حذف آلاینده ها، این مطالعه با هدف مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب کروم و کبالت توسط نانو رس بنتونیت از محلول های آبی انجام یافت.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول های با غلظت مشخص از فلزات کروم و کبالت توسط مقادیر مشخصی از $K_2Cr_2O_7$ و $CoCl_2.6H_2O$ در آب دوبار تقطیر تهیه شدند. نانو رس بنتونیت مورد مطالعه با فرمول مولکولی $H_2Al_2O_6Si$ از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد.

به منظور طراحی آزمایش های حذف عناصر کروم و کبالت در سیستم بسته، پس از تهیه محلول های حاوی عناصر با غلظت ثابت، فرآیند جذب در لوله های پلی اتیلنی ۵۰ میلی لیتری، حاوی ۲۵ ml از محلول فلز سنگین در غلظت ثابت ۱۰۰ mg/l، در دمای ثابت $(25 \pm 1^\circ C)$ و pH ۲-۸ (با نسبت تعادلی مایع به جامد ۲۵:۰/۲۵) با مقادیر ۰/۰۱-۵ گرم از جاذب انجام شد. سپس لوله ها در شیکر دوطرفه با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شدند.

اثر زمان تماس بر فرآیند جذب در بازه های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه، ۲۴ و ۴۸ ساعت با نسبت تعادلی مایع به جامد ۲۵:۰/۲۵ بررسی شد. از طرفی نمونه های شاهد فاقد جاذب تحت شرایط مشابه دمایی مورد مطالعه قرار گرفتند. غلظت عناصر کروم ۶ ظرفیتی و کبالت ۲ ظرفیتی توسط دستگاه نشر اتمی Varian مدل 710-ES به ترتیب در طول موج های ۲۶۷/۷۱۶ nm و ۲۲۸/۶۱۵ در ۳ تکرار خوانده شد (۱۷). در نهایت درصد حذف یون های فلزی (R%) توسط معادله ۱ محاسبه شد

(۱۸):

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{معادله ۱}$$

در معادله ۱: C_i و C_e به ترتیب بیان گر غلظت های اولیه و تعادلی یون های فلزی در محلول هستند. ظرفیت جذب سطحی جاذب نیز با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد (۲۳):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad \text{معادله ۲}$$

در معادله ۲: q_e بیان گر مقدار فلز جذب شده بر روی جاذب در شرایط تعادلی بر حسب میلی گرم در گرم، V نشان دهنده حجم محلول بر حسب میلی لیتر و M نیز بیان گر جرم جاذب بر حسب گرم است.

آزمایش های مربوط به مطالعات تعادلی جذب عناصر توسط جاذب نیز در سیستم بسته انجام شد. در طراحی آزمایش، محلول ها حاوی غلظت های ۵۰۰-۰ میلی گرم در لیتر کروم و کبالت بودند. دمای محلول ثابت و برابر با $25^\circ C$ در pH بهینه در نظر گرفته شد. پس از ۲۴ ساعت، pH محلول اندازه گیری و سپس نمونه ها با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و غلظت تعادلی عناصر در محلول صاف شده فوقانی خوانده شد. از طرفی ایزوترم های جذب فلزات بر روی جاذب بر اساس مدل های فروندلیخ (معادله ۳) و لانگمویر (معادله ۴) به صورت غیرخطی و توسط نرم افزار SigmaPlot v.13 بررسی شدند. همچنین برای تعیین ثابت سرعت فرآیند جذب و زمان لازم برای رسیدن به تعادل، داده ها با مدل های سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه شدند (۱۹-۲۵).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{معادله ۳}$$

در معادله ۳: q_e نشان دهنده مقدار ماده جذب شونده در



واحد جرم جاذب، K_F بیان گر ثابت مربوط به ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم در گرم و n نیز ثابت مربوط به تمایل و شدت جذب است.

$$\text{معادله ۴} \quad q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

در معادله ۴: $q_{\max}$ و K_L به ترتیب نشان دهنده حداکثر ظرفیت جذب جاذب بر حسب میلی گرم در گرم و ثابت جذب تعادلی بر حسب لیتر در گرم هستند.

مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم نیز برای تعیین ثابت سرعت فرآیند جذب بررسی شدند. در مدل سینتیکی مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان است. فرم خطی سینتیک مرتبه اول در معادله ۵ ارایه شده است (۲۶).

معادله ۵

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$$

در معادله ۵: q نشان دهنده مقدار جذب در زمان t بر حسب میلی گرم در گرم، q_e بیان گر مقدار جذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم در گرم و k_1 نیز ثابت سرعت جذب درجه اول بر حسب دقیقه است. همچنین برای پی بردن به ثابت‌های سرعت و جذب تعادلی فلزات، نمودار $\ln(q_e - q)$ در مقابل t در غلظت‌های مختلف از ماده جذب شونده رسم شد.

در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نیز فرض بر این است که فرایند جذب توسط جذب شیمیایی قابل کنترل است. فرم خطی سینتیک شبه مرتبه دوم در معادله ۶ ارائه شده است (۲۶).

معادله ۶

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

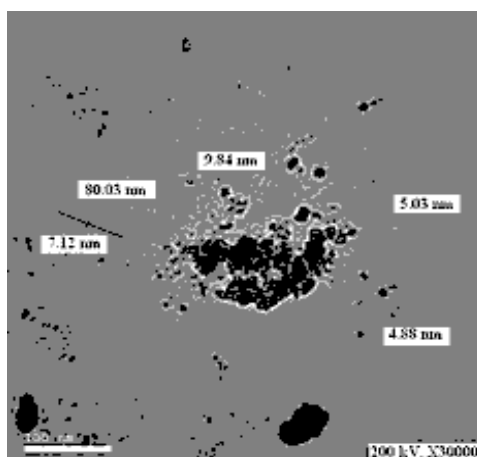
در معادله ۶: k_2 بیان گر ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم بر حسب گرم در میلی گرم در دقیقه است.

برای تعیین pH_{zpc} یعنی نقطه‌ای که در آن pH اولیه و نهایی برابر هستند، ۵۰ ml از محلول کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار در داخل یک ارلن ریخته شد و pH آن در دامنه ۱۲-۲ با اضافه کردن اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تنظیم شد. سپس به هر محلول با pH مشخص، ۰/۱۵ g از نانو رس بنتونیت اضافه شد و پس از ۴۸ ساعت pH تعادلی اندازه گیری شد (۱۲ و ۲۵).

یافته‌ها

نانو رس بنتونیت استفاده شده در این مطالعه، دارای چگالی ظاهری ۶۰۰-۱۰۰۰ کیلوگرم در مترمکعب، ظرفیت تبادل کاتیونی ۱۸۳ میلی اکی‌والان در گرم، سطح ویژه ۲۴۰ مترمربع در گرم و متوسط اندازه ذرات کوچک‌تر از ۲۵ میکرون بود.

مشخصات ساختاری جاذب که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد سنجش قرار گرفت، در شکل ۱ ارایه شده است. بر این اساس مشخص شد که نانو رس بنتونیت در شکل ظاهری کروی و از اندازه nm ۸۸/۴-۸۰/۳ متغیر است. همچنین تصاویر TEM بیان گر یک سطح یکنواخت بر روی نانو ذره رس بود که احتمال یکسان سطوح جذبی را در برخورد و جذب ذرات موجب خواهد شد.

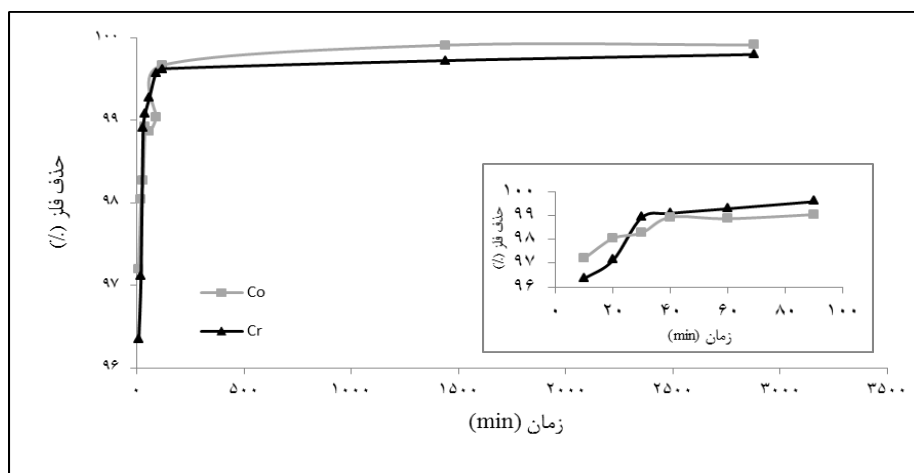


شکل ۱- تصویر TEM از نانو رس بنتونیت

نتایج بررسی اثر زمان تماس بر نرخ جذب کروم و کبالت توسط جاذب

نتایج بررسی اثر زمان بر میزان جذب فلزات کروم و کبالت در نمودار ۱ ارایه شده است. بر این اساس مشخص شد که به ترتیب ۹۸/۲ و ۹۸/۹٪ از عناصر کبالت و کروم توسط جاذب در ۳۰ دقیقه اول فرآیند، جذب شده‌اند. از طرفی

میزان جذب کروم و کبالت توسط جاذب با گذشت زمان افزایش یافت و پس از رسیدن به حالت تعادل، در حد مشخصی ثابت ماند. بدین صورت که کارایی حذف کروم از ۹۶/۳٪ در زمان ۱۰ دقیقه به ۹۹/۸٪ پس از گذشت ۴۸ ساعت و کارایی حذف کبالت از ۹۷/۱٪ در زمان ۱۰ دقیقه به ۹۹/۹٪ پس از گذشت ۴۸ ساعت افزایش یافت.



نمودار ۱- اثر زمان تماس بر جذب کروم و کبالت توسط نانو رس بنتونیت (pH = ۳ و وزن جاذب = ۰/۲۵g)
نتایج بررسی سینتیک جذب کروم و کبالت توسط جاذب

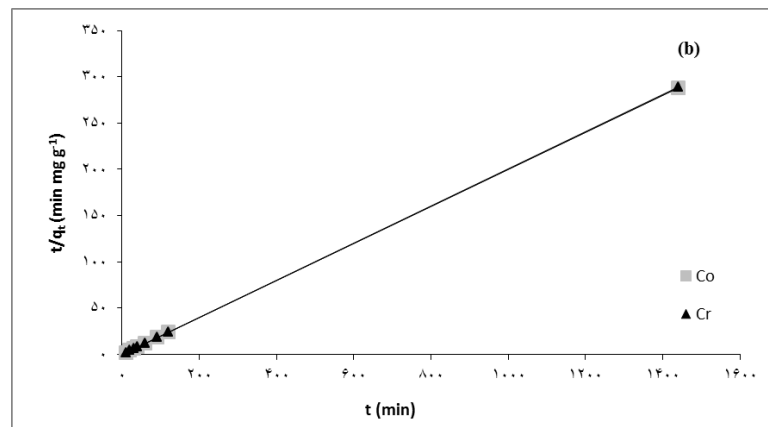
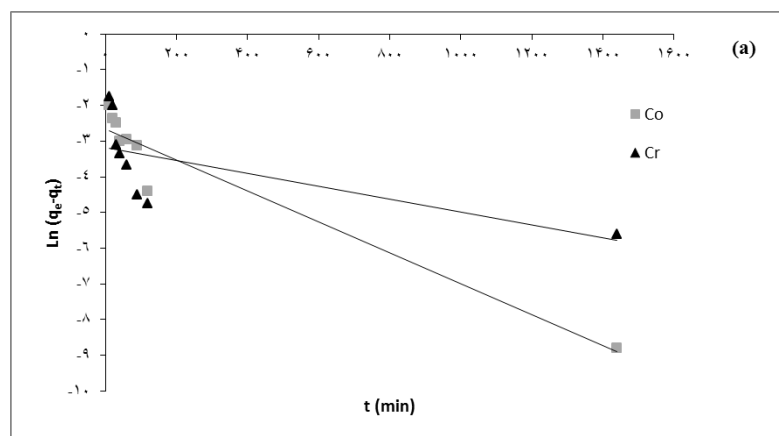
کبالت توسط جاذب در جدول ۱ و نمودار ۲ ارایه شده است.

معادله رگرسیونی مدل های سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و ضرایب همبستگی آنها برای جذب کروم و



جدول ۱- مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب کروم و کبالت توسط نانو رس بنتونیت

معادله رگرسیونی مدل سینتیکی جذب مرتبه اول		معادله رگرسیونی مدل سینتیکی جذب شبه مرتبه دوم		عنصر
ضریب همبستگی	معادله	ضریب همبستگی	معادله	
۰/۴۴	$y = -0.0018x - 3.18$	۱	$y = 0.2005x + 0.057$	کروم
۰/۹۳	$y = -0.0043x - 2.66$	۱	$y = 0.2001x + 0.097$	کبالت



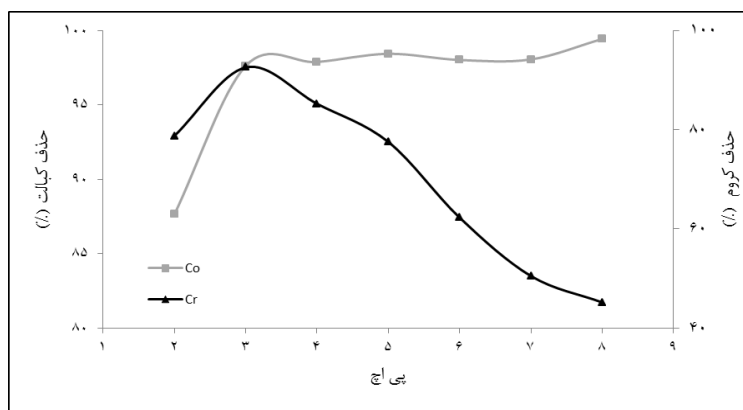
نمودار ۲- مدل‌های سینتیکی مرتبه اول (a) و شبه مرتبه دوم (b)، برای جذب کروم و کبالت توسط نانو رس بنتونیت

نتایج بررسی تاثیر pH بر فرآیند جذب کروم و

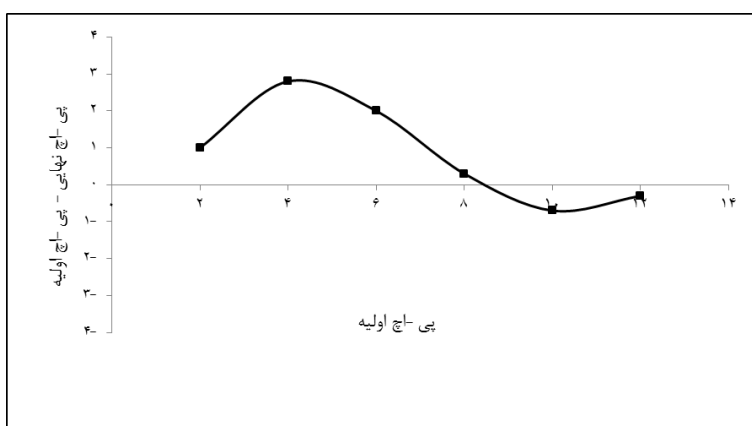
کبالت توسط جاذب

تغییر در کارایی جذب کروم و کبالت توسط جاذب در سطوح متفاوت از pH محلول در نمودار ۳ و pH نقطه با

بار صفر جاذب، در نمودار ۴ ارایه شده است. بر این اساس، کارایی جذب عناصر در pH های مختلف متغیر است و بیشینه مقدار جذب کروم و کبالت به ترتیب در pH ۳ و ۵ انجام یافته است.



نمودار ۳- اثر pH اولیه محلول بر جذب کروم و کبالت توسط نانو رس بنتونیت (زمان تماس = ۳۰ دقیقه و وزن جاذب = ۰/۲۵ g)



نمودار ۴- pH نقطه با بار صفر (pH_{ZPC}) نانو رس بنتونیت

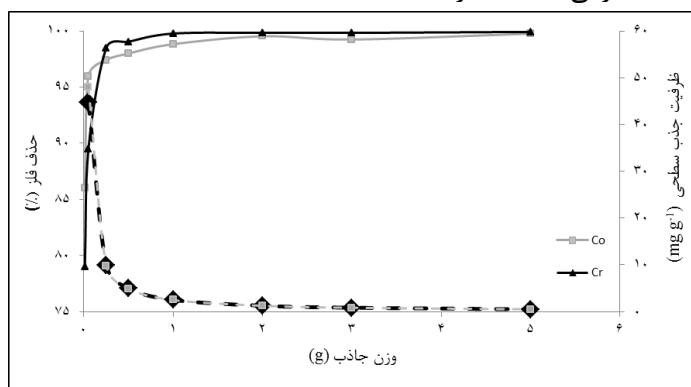
سنگین با افزایش مقدار جاذب رابطه مستقیم دارد. بدین صورت که، جذب سطحی کروم و کبالت به ترتیب با مقادیر ۰/۵ و ۲ g از جاذب، به تعادل رسیده است.

نتایج بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب

کروم و کبالت

نتایج بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب کروم و

کبالت (نمودار ۵) نشان داد که کارایی جذب فلزات



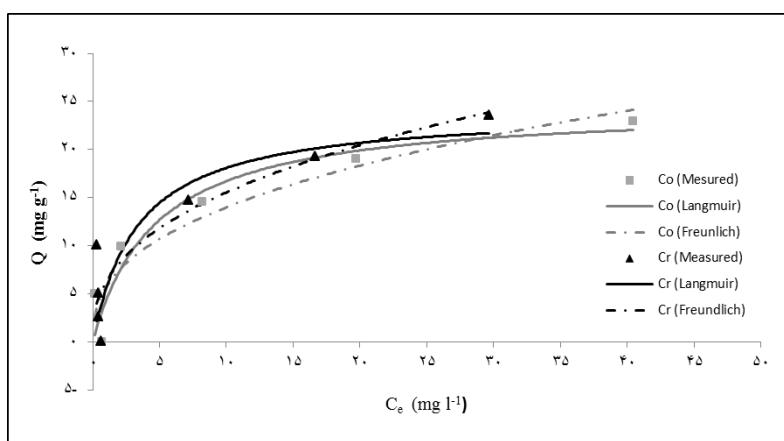
نمودار ۵- اثر مقدار جاذب بر جذب کروم و کبالت (خطوط توپر) و ظرفیت جذب سطحی (خطوط نقطه چین)



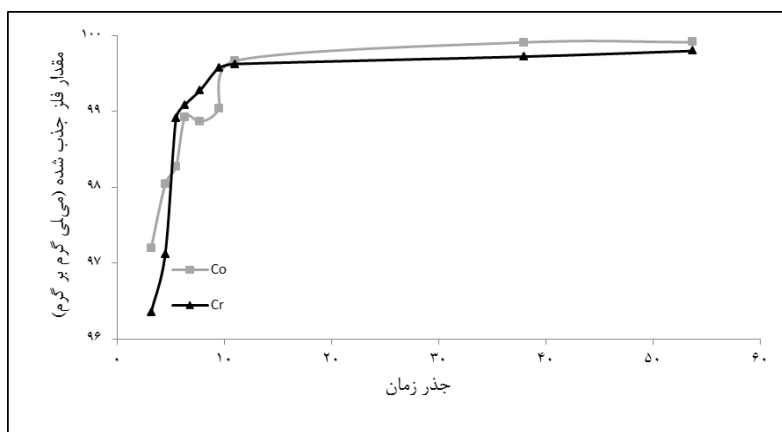
نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی برای مدل‌سازی جذب عناصر کروم و کبالت توسط جاذب

نتایج ایزوترم‌های جذب فروندلیخ و لانگ‌مویر به منظور مدل‌سازی جذب عناصر توسط جاذب (نمودار ۶) نشان داد که با افزایش مقادیر کروم و کبالت، کارایی جذب عناصر توسط جاذب افزایش یافته است. بطوریکه نرخ جذب سطحی در غلظت‌های اندک عناصر، زیاد و درصد جذب

نیز با افزایش مقادیر آنها کاهش یافته است. از طرفی مقادیر محاسبه شده پارامترهای معادلات ایزوترم‌های فروندلیخ و لانگ‌مویر، ضرایب همبستگی، و خطای استاندارد آنها در جدول ۲ ارائه شده است. با استناد به نتایج، هر دو ایزوترم جذب قادر به توصیف داده‌های جذب کروم و کبالت توسط جاذب هستند.



نمودار ۶- ایزوترم‌های جذب سطحی کروم و کبالت توسط نانو رس بنتونیت



نمودار ۷- نمودار پخشیدگی درون ذره‌ای جذب عناصر کروم و کبالت بر روی نانو رس بنتونیت



جدول ۲- پارامترهای ایزوترم های جذب فروندلیخ و لانگمویر

ایزوترم لانگمویر				ایزوترم فروندلیخ				عنصر
SE	r ²	K _L (L/mg)	q _{max} (mg/g)	SE	r ²	n	K _F (mg/mg)	کروم
۴/۲۰	۰/۹۰	۰/۲۹	۷/۱۹	۳/۶۸	۰/۹۲	۲/۵۱	۶/۳۴	کبالت
۲/۶۷	۰/۹۵	۰/۲۱	۵/۲۲	۲/۹۱	۰/۹۵	۲/۳۰	۵/۷۲	

بحث

تعیین زمان مناسب تعادل جذب یا اشباع جاذب یک پارامتر مهم در مطالعات جذب است. نتایج بررسی اثر زمان بر نرخ جذب کروم و کبالت توسط جاذب نشان داد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش و پس از رسیدن به حالت تعادل، در حد مشخصی ثابت ماند. این موضوع را می توان با افزایش برخورد ماده جذب شونده با سطح جاذب مرتبط دانست (۲۷). فرآیند جذب سطحی از طریق تبادل یون فلزات سنگین بر روی کانی ها، یک فرآیند هتروژن با حداقل سه مرحله متفاوت است. مرحله اول جذب سریع و آنی است و تقریباً در ۳۰ دقیقه اول برای همه فلزات اتفاق می افتد. در مرحله دوم منحنی ممکن است حالت معکوس به خود بگیرد و این نشان دهنده شروع واکنش های واجذب است که این شرایط در این مطالعه مشاهده نشد. در مرحله سوم جذب عناصر افزایش می یابد. این مرحله به طور مشخص آرام تر از مرحله اول صورت گرفته و منحنی شیب کمتری دارد (۲۸). نتایج مطالعه معتمدی و همکاران نشان داد که یون های کادمیوم با نانورس به سرعت وارد واکنش می شوند. بطوریکه بیشینه نرخ حذف تقریباً در ۵ دقیقه اول پس از شروع واکنش رخ داده و بعد از کاهش اندرکنش، فرآیند جذب در ۲۰ دقیقه بعد از شروع واکنش به تعادل می رسد (۲۹). باتاچاریا^۱ و همکارانش زمان تعادل در فرآیند جذب

را تحت تأثیر عواملی از قبیل خصوصیت جاذب و ماده جذب شونده و اندرکنش بین آنها دانستند (۳۰). آماراسینگ^۲ و همکارانش جریان پخشیدگی آزاد یون های فلزی از طریق ماکروپورها و میکروپورها به سطوح میکروکریستال را دلیل سرعت بالای فرآیند جذب توسط جاذب در مرحله اول معرفی کرده و جذب کمتر و آرام در مرحله سوم را به تبادل یون در میکروکریستال های کانی مرتبط دانستند (۳۱). اسپرینسکی^۳ و همکاران نیز کاهش سرعت تبادل در میکروپوره های داخلی میکروکریستال های کانی در زمان های طولانی را ناشی از عدم دسترسی به سایت ها و همچنین جذب شدیدتر و متمرکزتر در مقایسه با تبادل در سایت های سطحی دانستند. از این رو بر طبق نظر ایشان، هر چه زمان تعادل جذب کمتر باشد، جاذب عملکرد مطلوب تری خواهد داشت (۲۸).

بطور کلی فرآیند جذب یون های فلزی از محلول توسط یک جاذب، فرآیندی چندمرحله ای بوده و شامل (الف) پخشیدگی توده ای یون های فلزی از فاز محلول بر سطح جاذب، (ب) پخشیدگی یون های فلزی از لایه مرزی بر سطوح جاذب، (ج) انتقال یون های فلزی از سطح به فضاهای داخلی موجود در مواد جاذب (پخشیدگی درون ذره ای) و (د) جذب یون های فلزی بر روی مکان های فعال جذب از طریق واکنش های شیمیایی مانند تبادل یونی، تشکیل کمپلکس و ... است (۳۲). در صورتی که ترسیم

^۲ Amarasinghe

^۳ Sprynsky

^۱ Bhattacharyya



نمودار مقدار جذب در برابر ریشه دوم زمان تماس بین محلول حاوی آلاینده و جاذب، منجر به ایجاد یک خط راست شود، در این صورت می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب یک یون فلزی بر روی جاذب تنها از طریق فرآیند پخشیدگی درون ذره‌ای قابل توجیه است و در صورتی که نمودار مذکور خطی نباشد، در این صورت ترکیبی از فرآیندهای مختلف جذب یون‌های فلزی توسط جاذب را توجیه می‌کند. همان‌طور که در نمودار ۷ مشاهده می‌شود، نمودار جذب یون‌های فلزی مورد مطالعه بر روی جاذب خطی نبوده و بیان‌گر آن است که علاوه بر فرآیند پخشیدگی، فرآیندهای دیگری نیز در جذب یون‌ها دخالت داشته‌اند. در این ارتباط، شیب بیشتر مرحله اول را می‌توان با پخشیدگی توده‌ای یون‌های فلزی از فاز محلول بر روی سطوح خارجی بنتونیت و مراحل بعدی را که شیب کمتری دارند با انتقال یون‌های فلزی از لایه مرزی به سطح کانی و سپس انتقال تدریجی آنها از سطح به فضاهای داخلی مرتبط دانست. در همین ارتباط مرحله آخر به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت جذب عناصر مورد مطالعه قابل بررسی است. سویم^۱ و همکاران، در مطالعه‌ای که بر روی جذب کبالت توسط کانی رسی انجام دادند، فرآیند جذب کبالت را دو مرحله‌ای گزارش کردند. بدین صورت که در مرحله اول فرآیند پخشیدگی و در مرحله بعد جذب سطحی در روند جذب موثر بوده است (۳۳). همچنین سعید^۲ و همکاران ساز و کار جذب دو مرحله‌ای با سرعت و مقادیر زیاد در مرحله اول و سرعت و مقدار کمتر در مرحله دوم را گزارش کردند (۳۴). لذا با توجه به سطح ویژه بالای نانوبنتونیت، جذب بالای عناصر بر روی سطوح این کانی در مرحله اول قابل توجیه است. خان^۳ و

همکاران نیز زمان تعادل تقریبی جذب توسط بنتونیت را ۱۰ دقیقه گزارش کردند (۳۵). این در حالی است که در سایر مطالعات زمان تعادل جذب یون‌های کروم توسط جاذب طبیعی گیاه تلخه در حدود ۱۲۰ دقیقه (۳۶)، زمان بهینه جذب یون‌های کادمیوم و نیکل توسط جاذب سبوس برنج اصلاح شده تقریباً ۴۵ دقیقه (۳۷) و از طرفی زمان بهینه جذب یون‌های کادمیوم و جیوه توسط جاذب کیتوزان به ترتیب در حدود ۳۰ و ۴۰ دقیقه و گزارش شده است (۳۸).

نتایج برازش مدل‌های مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب عناصر توسط جاذب نشان داد که ضرایب همبستگی مدل مرتبه اول برای کبالت بیشتر از کروم بود و بنابراین، جذب کبالت توسط جاذب به خوبی توسط مدل سینتیکی مرتبه اول قابل توصیف است. از طرفی مقادیر ضریب همبستگی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم از مدل مرتبه اول بیشتر بود و لذا می‌توان ادعان کرد که داده‌های آزمایش از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. این موضوع بیان‌گر آن است که فرآیند جذب سطحی یون‌های کروم و کبالت توسط جاذب در تعیین سرعت واکنش تأثیرگذار بوده و باعث می‌شود جذب از نوع جذب شیمیایی تلقی شود. در این راستا، توانایی مدل شبه مرتبه دوم برای توصیف جذب فلزات سنگین توسط زیاده^۴ و همکارانش و مداوا^۵ و همکاران گزارش شده است (۳۹ و ۴۰). در صورتیکه نتایج پژوهش لی^۶ و همکاران حاکی از برازش خوب مدل مرتبه اول بر فرآیند جذب یون‌های سرب و کادمیوم توسط جاذب مونت موریلونیت بود (۴۱). از طرفی نتایج مطالعه ژانگ^۷ و همکاران نشان داد که مدل مرتبه اول از برازش

^۴ Xiao^۵ Madhava Rao^۶ Li^۷ Zhang^۱ Sevim^۲ Saeed^۳ Khan



خوبی برای توصیف فرآیند حذف یون‌های عنصر روی توسط جاذب بنتونیت برخوردار بود (۴۲). از آن‌جا که pH بر بار و مقدار مکان‌های سطحی جاذب، برهم کنش جاذب و یون‌های فلزی و شیمی جذب فلزات سنگین موثر است، لذا، مقدار pH سوسپانسیون یکی از مهم‌ترین عوامل در جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی و تعیین ظرفیت جذب سطحی مواد است (۴۳). نتایج مطالعه حاضر بیان‌گر آن بود که با افزایش pH محلول، ظرفیت جذب یون‌های کروم و کبالت توسط جاذب به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. جذب بالای کروم در pH اسیدی را می‌توان با شکل غالب کروم و سطح جاذب و از طرفی کاهش جذب این عنصر در pH قلیایی را نیز می‌توان با افزایش بارهای سطحی منفی و حضور یون‌های هیدروکسیل در محلول مرتبط دانست (۴۴-۴۶). در pH اسیدی، یون‌های هیدرونیوم همراه با گروه‌های عاملی نظیر کربوکسیلیک، فنولیک، هیدروکسیل و کربونیل باعث افزایش پیوند یون‌های کروم و سطح جاذب دارای بار مثبت می‌شود. از این‌رو بیشترین مقدار جذب کروم در pH اسیدی رخ داده است. در مورد کبالت، ظرفیت جذب سطحی جاذب نانو رس بنتونیت با افزایش pH اولیه محلول، افزایش یافت. همان‌طور که نتایج نشان داد کمترین ظرفیت جذب کبالت در pH = ۳ رخ داده است. در مرحله اول، با افزایش pH از ۲-۳، جذب کاتیون‌ها با شیب سریع افزایش یافت و در مرحله دوم با رسیدن به ۵ pH، مقدار جذب تقریباً ثابت شد و منحنی جذب به شکل سطح نسبتاً صاف با شیب کم در آمد. در این رابطه می‌توان اذعان کرد که با تغییر pH = ۳ از یک‌سو فراوانی یون‌های H_3O^+ و OH^- در محلول تغییر و نوع گونه‌های محلول عناصر را تغییر می‌دهد و از سوی دیگر رقابت بین

گونه‌های محلول را در جذب شدن توسط جاذب تحت تاثیر قرار می‌دهد. بر این اساس، به نظر می‌رسد که در pH = ۳ برابر با ۳، وجود مقادیر بیشتری از یون‌های H_3O^+ در محلول در جذب شدن توسط جاذب با یون‌های کبالت رقابت می‌کنند و از طرفی ایجاد بارهای الکتریکی مثبت در سطح کانی (بار وابسته ب pH)، از میزان جذب کبالت می‌کاهد (۴۷).

لازم به توضیح است که با تغییر pH محلول، چگالی بار بر روی سطوح کانی جاذب تغییر می‌کند. کانی‌های رسی دارای بار الکتریکی عمدتاً از نوع منفی هستند و بخشی از این بار الکتریکی تحت عنوان بار وابسته به pH بوده که با تغییر pH توزیع بار الکتریکی در کانی‌های رسی تغییر می‌یابد. در واقع با افزایش pH گروه‌های عامل موجود بر سطح کانی‌های رسی دپروتونه شده و مقدار بار الکتریکی منفی در سطح کانی افزایش و تمایل آنها به جذب یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. در مواردی که pH نقطه با بار صفر کم است، انتظار می‌رود که در pH های پایین‌تر، جاذب از توان بیشتری برای جذب کاتیون‌ها برخوردار باشد. در این پژوهش، pH نقطه با بار صفر برای نانو رس بنتونیت ۸/۴ بدست آمد (نمودار ۷).

لیو^۱ و همکاران، در مطالعه بررسی جذب کروم توسط نانولوله کربن نشان دادند که ظرفیت جذب کروم به‌شدت به pH وابسته است. بطوریکه بیشترین ظرفیت جذب در pH ۲ گزارش شد (۴۸). معتمدی و همکاران گزارش کردند که کارایی جاذب نانو رس در جذب یون‌های کادمیوم در pH اسیدی از آنجا که جاذب ترجیحاً یون‌های هیدروژن را در مقایسه با یون‌های فلز از محلول جذب می‌کند، کاهش می‌یابد (۲۹). زوار موسوی و همکاران نشان

^۱ Lu



مستقیم دارد (۵۵). این در حالی است که ژانگ و همکاران نیز به نتایج مشابهی دست یافتند (۵۳).

کاهش ظرفیت جذب در واحد جرم جاذب با افزایش مقدار جاذب را عمدتاً می‌توان با مقدار زیاد مکان‌های جذبی اشباع نشده قابل دسترس در فرآیندهای جذبی و اشتراک مکان‌های جذب سطحی در نتیجه ازدحام ذرات جاذب مرتبط دانست (۵۴). از طرفی کاهش ظرفیت جذب را می‌توان به برهم‌کنش‌های ذره‌ای از قبیل هم‌آوری ذرات نسبت داد که ناشی از مقادیر بالای جاذب است. ذرات پیوسته و درشت‌تر، می‌توانند منجر به کاهش در مساحت سطح کل جاذب و افزایش طول مسیر پخشیدگی شوند. در این رابطه، رقیق‌سازی سوسپانسیون، پراکنده شدن ذرات را تسهیل کرده و لذا مکان‌های جذب ذرات قابل دسترس را افزایش می‌دهد. نتایج پژوهش لی و همچنین مطالعه زو^۶ و همکاران نیز موید این موضوع است (۵۶ و ۱۵).

غلظت اولیه فلز نیروی محرکه مهمی را برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم یون‌های فلزی بین فاز مایع و جامد فراهم می‌کند (۵۷). در مطالعه حاضر با افزایش مقادیر کروم و کبالت، جذب آنها توسط جاذب نانو رس بنتونیت افزایش یافت. در این رابطه، نجیم^۷ و همکاران افزایش ظرفیت و کاهش کارایی جذب کروم ۶ ظرفیتی توسط جاذب پوست انار را با افزایش غلظت اولیه کروم از ۱۰ به ۶۰ mg/l گزارش کردند (۵۷). دلیل کاهش در کارایی جذب را می‌توان با افزایش غلظت آلاینده و به تبع آن اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب توسط آلاینده مرتبط دانست (۵۸). از طرفی اردم^۸ و همکاران نیز کاهش نرخ جذب فلزات روی، کبالت، مس و منگنز توسط جاذب

دادند که کارایی حذف کادمیوم از محلول‌های آبی در pH های اسیدی توسط جاذب آلومینای نانو ساختار کاهش می‌یابد (۴۹). گوپتا^۱ گزارش کردند که در pH برابر با ۲، حداکثر کارایی حذف کروم ۶ ظرفیتی توسط جاذب خاک اره مشاهده شده است (۴۶). آلینور^۲ گزارش کرد که میزان جذب یون‌های فلزی سرب و مس از محلول‌های آبی توسط جاذب خاکستر فعال با افزایش pH در محدوده ۴-۱۲ افزایش می‌یابد (۵۰). نتایج پژوهش رن^۳ و همکاران نشان داد که افزایش pH موجب افزایش بار سطحی منفی و به تبع آن جذب بیشتر کاتیون‌ها روی سطح جاذب بنتونیت شده است. بطوریکه کمترین جذب فلز سرب به دلیل رقابت یون هیدروژن بر روی مکان‌های جذب سطحی جاذب در pH = ۲ مشاهده شد (۵۱).

جرم جاذب از جمله عواملی است که در آزمایشات جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. بر اساس نتایج بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب کروم و کبالت مشخص شد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۱-۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر، ظرفیت جذب کروم و کبالت افزایش پیدا کرده است. این موضوع را می‌توان با افزایش سطح تماس بین جاذب و ماده جذب شونده با افزایش مقدار جاذب از طریق افزایش در سایت‌های جذب سطحی و مکان‌های تبدیلی در اختیار یون‌های فلزی، مرتبط دانست (۲۳ و ۵۲ و ۵۳). وانگ^۴ و همکاران افزایش جذب سرب، کادمیوم، مس و نیکل را با افزایش مقدار جاذب بنتونیت گزارش کردند (۵۴). مور^۵ و همکاران نیز نشان دادند که جذب کروم با افزایش جرم جاذب زغال فعال نسبت

^۱ Gupta

^۲ Alinnor

^۳ Ren

^۴ Wang

^۵ Mor

^۶ Xu

^۷ Najim

^۸ Erdem



ژئولیت از محلول آبی را با افزایش در تعداد سایت های با انرژی کمتر که تمایل اندکی به شرکت در واکنش های جذب دارند، مرتبط دانستند (۵۹).

بر اساس نتایج مدل های ایزوترم جذب، ضریب همبستگی فلزات کروم و کبالت در مدل های فروندلیخ و لانگمویر بزرگتر از ۰/۹ بود. با توجه به مقادیر ضریب توزیع فروندلیخ (K_F) کروم و کبالت که به ترتیب برابر با ۶/۳۴ و ۵/۷۲ حاصل شد، می توان نتیجه گرفت که کروم در مقایسه با کبالت، با شدتی بیشتر جذب سطحی شده است. از طرفی ضریب ثابت (n) نیز که بیان گر تمایل و شدت جذب است، برای کروم و کبالت به ترتیب برابر با ۲/۵۱ و ۲/۳۰ و بیان گر آن بود که سازوکارهای جذب به پیوندهای فیزیکی محدود نشده و سایر عوامل از قبیل تبادل یون و کمپلکس شدن در جذب دخالت داشته اند (۲۴ و ۶۰). از طرفی بیشینه ظرفیت جذب محاسبه شده مدل لانگمویر برای عناصر کروم و کبالت توسط جاذب نیز بیان گر آن بود که ظرفیت جذب کروم با ۷/۱۹ mg/g، بیشتر از کبالت با ۵/۲۲ mg/g است. قنبریان و همکاران، طی مطالعه خود نتیجه گرفتند که جذب کروم توسط سلولز اصلاح شده با همبستگی ۰/۹۶ از مدل فروندلیخ تبعیت کرده است، در حالیکه ضریب همبستگی برای مدل لانگمویر برابر با ۰/۵ بوده است. در نتیجه فرآیند جذب کروم بر روی سایت های هتروژن سلولز چند لایه ای توصیف شد (۶۱). لیو و همکاران نیز در مطالعه خود نتیجه گرفتند که مدل لانگمویر برآورد خوبی از داده های آزمایش داشته است و داده های سینتیکی به خوبی از مدل مرتبه اول تبعیت کرده است (۴۸). ال-اشتخی^۱ و همکاران نتیجه گرفتند که حذف سرب و مس از محلول های آبی

توسط جاذب طبیعی به ترتیب از مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ تبعیت می کند (۲۷).

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش pH محلول، کارایی جذب عناصر کروم و کبالت از محلول های آبی توسط جاذب نانو رس بنتونیت به ترتیب کاهش و افزایش داشت. در صورتی که افزایش زمان تماس تا ۳۰ دقیقه، موجب افزایش کارایی جذب شد و زمان های تماس بیشتر از ۳۰ دقیقه تأثیر بسیار کمی بر کارایی جذب داشت. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی نیز نشان داد که ضرایب همبستگی مدل سینتیکی مرتبه اول برای کبالت بیشتر از کروم بود، و از این رو فرآیند جذب کبالت به خوبی توسط مدل مرتبه اول توصیف شد. از طرفی بیشینه ظرفیت جذب حاصل از مدل ایزوترم لانگمویر نشان داد که سرعت و کارایی جذب کروم و کبالت توسط جاذب نانورس بنتونیت بالا است و لذا، می توان از این جاذب برای حذف یون های فلزات سنگین سمی از نمونه های حقیقی استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه سیدجمال الدین اسدآبادی به سبب فراهم کردن تجهیزات اجرای این مطالعه قدردانی می شود.

^۱ El-Ashtoukhy



References

- 1- Günay A, Arslankaya E, Tosun I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 2007; 146(1-2):362-71.
- 2- Sobhanardakani S, Talebiani S, Maànijou M. Evaluation of As, Zn, Pb and Cu concentrations in groundwater resources of Toyserkan Plain and preparing the zoning map using GIS. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(114):120-9. [Persian]
- 3- Sobhanardakani S, Jamali M, Maànijou M. Evaluation of As, Zn, Cr and Mn concentrations in groundwater resources of Razan Plain and preparing the zoning map using GIS. *J Env Sci Tech* 2014; 16(2):25-38. [Persian]
- 4- Sobhanardakani S, Maanijou M, Asadi H. Investigation of Pb, Cd, Cu and Mg concentrations in groundwater resources of Razan Plain. *Sci J Hamadan Univ Med Sci* 2015; 21(4):319-29. [Persian]
- 5- Shokri Ragheb P, Sobhan ardakani S. Analysis of Co, Cr and Mn concentrations in atmospheric dry deposition in Hamadan City. *Sci J Hamadan Univ Med Sci* 2016; 23(2):149-56. [Persian]
- 6- Sobhanardakani S, Zandipak R. 2,4-Dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles for effective removal of Cd(II) and Ni(II) ions from water samples. *Environ Monit Assess* 2015; 187(7):412.
- 7- Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 2008; 140(2):114-31.
- 8- Sobhanardakani S, Zandipak R, Parvizimosaed H, Javanshir Khoei A, Moslemi M, Tahergorabi M, et al. Efficiency of chitosan for the removal of Pb(II), Fe(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions. *IJT* 2014; 8(26):1145-51.
- 9- Belviso C, Cavalcante F, Ragone P, Fiore S. Immobilization of Ni by synthesising zeolite at low temperatures in a polluted soil. *Chemosphere* 2010; 78(9):1172-6.
- 10- Lacin O, Bayrak B, Korkut O, Sayan E. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite. *J Colloid Interf Sci* 2005; 292(2):330-5.
- 11- Calarge LM, Meunier A, Lanson B, Formoso ML. Chemical signature of two Permian volcanic ash deposits within a bentonite bed from Melo, Uruguay. *An Acad Bras Cienc* 2006; 78(3):525-41.
- 12- Nithya R, Sudha PN. Removal of heavy metals from tannery effluent using chitosan-g-poly (butyl acrylate)/bentonite nanocomposite as an adsorbent. *Nithya and Sudha Textiles and Clothing Sustainability* 2016; 2:7.
- 13- Al-Jlil SA. Removal of heavy metals from industrial wastewater by adsorption using local bentonite clay and roasted date pits in Saudi Arabia. *Trends in Applied Sciences Research* 2010; 5(2):138-45 .
- 14- Omar H, Arida H, Daifullah A. Adsorption of ⁶⁰Co radionuclides from aqueous solution by raw and modified bentonite. *Applied Clay Science* 2009; 44(1-2):21-6.
- 15- Xu D, Tan XL, Chen CL, Wang XK. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science* 2008; 41(1-2):37-46.
- 16- Kaoser S, Barrington S, Elektorowicz M, Wang L. Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand- bentonite liners. *Can J Civil Eng* 2005; 32(1):241-9.
- 17- Merrikhpour H, Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Techn Environ Policy* 2013; 15(2):303-16 .
- 18- Sobhanardakani S, Zandipak R, Sahraei R. Removal of Janus Green dye from aqueous solutions using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Toxicological & Environmental Chemistry* 2013; 95(6):303-16.
- 19- Zandipak R, Sobhanardakani S. Synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(24):11348-60.
- 20- Alyüz B, Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3):482-8.
- 21- Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, Shariatmadari H, Gerhard F. Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms. *Environ Earth Sci* 2011; 62(3):559-68.
- 22- Sobhanardakani S, Shirzadi A, Sahraei R. Evaluation of efficiency of ammonia removal from Ekbatan Dam water sample using modified multi-wall carbon nanotube. *J Health Dev* 2013; 2(4):262-73. [Persian]



- 23- Sobhanardakani S, Zandipak R. Evaluation of carbon nanotubes efficiency for removal of Janus Green dye from Ganjnameh River water sample. *J Health Dev* 2014; 3(4):282-92. [Persian]
- 24- Delle Site A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants: A review. *J Phys Chem Ref Data* 2001; 30(1):187-439.
- 25- Ho Y-S. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Pol J Environ Stud* 2006; 15(1):81-6.
- 26- Ho YS, McKey G. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology* 2002; 20(8):797-815.
- 27- El-Ashtoukhy ES-Z, Amin NK, Abdelwahab O. Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination* 2008; 223(1-3):162-73.
- 28- Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk AP, Namiésnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J Colloid Interface Sci* 2006; 304(1):21-8.
- 29- Motamedi F, Moazed H, Jafarzadeh Haghighifard N, Amiri M. Investigation of kinetics and isotherms of adsorption of Cd(II) ions on nanoclay from aqueous solution. *J of Water & Wastewater* 2014; 25(3):118-26. [Persian]
- 30- Gupta SS, Bhattacharyya KG. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv Colloid Interface Sci* 2011; 162(1-2):39-58.
- 31- Amarasinghe BMWPK, Williams RA. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal* 2007; 132(1-3):299-309.
- 32- Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J Hazard Mater* 2011; 186(1):458-65.
- 33- Sevim AM, Hojiyev R, Gül A, Çelik MS. An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. *Dyes Pigments* 2011; 88(1):25-38.
- 34- Saeed A, Akhter MW, Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Sep Purif Technol* 2005; 45(1):25-31.
- 35- Khan SA, Rehman R, Khan MA. Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite. *Waste Manage* 1995; 15(4):271-82.
- 36- Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Dehvari M, Jamshidi B, Amrollahi M. Application of raw Russian knapweed flower powder as a natural biosorbent in removal of hexavalent chromium from synthetic wastewater. *Toloo-e-Behdasht* 2012; 11(2):19-28. [Persian]
- 37- Sobhanardakani S, Zandipak R. Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from aqueous solutions using modified rice husk. *Iran J Health Sci* 2015; 3(1):1-9.
- 38- Sobhanardakani S, Zandipak R, Javanshir Khoei A, Hosseini SM, Moslemi M, Delfieh P. Removal of Hg(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Iran J Health Sci* 2015; 3(2):21-30.
- 39- Xiao F, Huang J-CH. Comparison of biosorbents with inorganic sorbents for removing copper (II) from aqueous solutions. *J Environ Manage* 2009; 90(10):3105-9.
- 40- Madhava Rao M, Chandra Rao GP, Seshiah K, Choudary NV, Wang MC. Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. *Waste Manage* 2008; 28(5):849-58.
- 41- Li Y, Wang J, Wang X, Wang J. Adsorption-desorption of Cd(II) and Pb(II) on Ca-montmorillonite. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51(18):6520-8.
- 42- Zhang H, Tong Z, Wei T, Tang Y. Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. *Desalination* 2011; 276(1-3):103-8.
- 43- Sobhanardakani S, Parvizimosaed H, Olyaie E. Heavy metals removal from waste waters using organic solid waste-rice husk. *Environ Sci Pollut Res Int* 2013; 20(8):5265-71.



- 44- Demirbas E, Kobya M, Senturk E, Ozkan T. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA* 2004; 30:533-9.
- 45- Ali A, Saeed K, Mabood F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal* 2016; 55(3):2933-42.
- 46- Gupta S, Babu BV. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal* 2009; 150(2-3):352-65.
- 47- Bhattacharyya KG, Gupta SS. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination* 2011; 272(1-3):66-75.
- 48- Lu W, Li J, Sheng Y, Zhang X, You J, Chen L. One-pot synthesis of magnetic iron oxide nanoparticle-multi walled carbon nanotube composites for enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution. *J Colloid Interf Sci* 2017; 505(1):1134-46.
- 49- Zavar Mousavi SH, Fazli M, Rahmani A. Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured γ -Alumina. *J of Water & Wastewater* 2011; 22(4):9-20. [Persian]
- 50- Alinnor IJ. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel* 2007; 86(5-6):853-7.
- 51- Ren A, Yu S, Han J, Chang P, Chen C, Chen J, *et al.* A comparative study of Pb²⁺ sorption onto MX-80 bentonite, LA bentonite, γ -Al₂O₃ and SiO₂. *J Radioanal Nucl Chem* 2007; 272(1):3-10.
- 52- Noroozifar M, Khorasani Motlagh M, Ahmadzadeh Fard P. Cyanide uptake from wastewater by modified natrolite zeolite-iron oxyhydroxide system: Application of isotherm and kinetic models. *J Hazard Mater* 2009; 166(2-3):1060-6.
- 53- Zhang H, Tang Y, Cai D, Liu X, Wang X, Huang Q, *et al.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. *J Hazard Mater* 2010; 181(1-3):801-8.
- 54- Wang SW, Dong YH, He ML, Chen L, Yu XJ. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb from aqueous solutions. *Applied Clay Science* 2009; 43(2):164-71.
- 55- Mor S, Ravindra K, Bishnoi NR. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour Technol* 2007; 98(4):954-7.
- 56- Li J, Hu J, Sheng G, Zhao G, Huang Q. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2009; 349(1-3):195-201.
- 57- Najim TS, Yassin SA. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using modified pomegranate peel: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Chemistry* 2009; 6:S129-42.
- 58- Owlad M, Aroua MK, Wan Daud WM. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresour Technol* 2010; 101(14):5098-103.
- 59- Erdem M, Altundoğan HS, Tümen F. Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite. *Minerals Engineering* 2004; 17(9-10):1045-52.
- 60- Hanif MA, Nadeem R, Zafar MN, Akthar K, Bhatti HN. Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *J Hazard Mater* 2007; 145(3):501-5.
- 61- Ghanbarian M, Nabizadeh R, Nasser S, Shemirani F, Mahvi AH, Beyki MH, *et al.* Potential of amino-riched nano-structured MnFe₂O₄@cellulose for biosorption of toxic Cr (VI): Modeling, kinetic, equilibrium and comparing studies. *Int J Biol Macromol* 2017; 104:465-80.