

Kinetic and Thermodynamic Studies of Cd and Pb Sorption using Diatomite from Aqueous Solutions

MARZIYEH PIRI¹, EBRAHIM SEPEHR^{2*}

1. Ph. D. Student, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran
2. Associate Professor, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran
(Received: Dec. 9, 2017- Revised: Apr. 14, 2018- Accepted: Apr. 30, 2018)

ABSTRACT

In this study, kinetic and thermodynamic of Cd and Pb sorption from aqueous solutions were studied using diatomite. Kinetic sorption of heavy metals was analyzed by pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and power function equation in terms of their fitness. Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models have also been used for fitness of adsorption data in different temperatures (283, 293, 303 and 313 K). The results showed that the sorption of Cd and Pb by diatomite is intensified by increasing contact time and temperature. Kinetic sorption of heavy metals data showed the best fitness with the pseudo-second-order equation ($R^2=0.99$) and a good fitness with Langmuir and D-R equations. The thermodynamic parameters such as Gibb's Free Energy (ΔG), Enthalpy (ΔH) and Entropy (ΔS) indicated that the adsorption of Cd and Pb ions were spontaneous and endothermic at 283–313 °K. Regarding to the adsorption energy of D–R model, Cd adsorption by diatomite ($E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) is probably followed by a physical process, but Pb adsorption by diatomite ($E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) is probably followed by a chemical process. Diatomite has a greater efficiency for removal of Pb (RE=99%) than that of Cd (RE=86%) from aqueous solutions. Therefore, diatomite could be used as an efficient sorbent for the sorption of Pb and Cd (II) from polluted water resources.

Key words: Heavy metals, Isothermal adsorption Equations, Pseudo-first/second order kinetic models, Thermodynamic parameters

* Corresponding Author's Email: sepehr@urmia.ac.ir

بررسی سینتیک و ترمودینامیک جذب کادمیوم و سرب با دیاتومیت در محیط آبی

مرضیه پیری^۱، ابراهیم سپهر^۲

۱. دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۹/۱۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۱/۲۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۲/۱۰)

چکیده

در این مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی به وسیله دیاتومیت مورد بررسی قرار گرفت. جذب فلزات سنگین در زمان‌های مختلف توسط مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویج و تابع توانی برازش داده شدند. همچنین، مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ برای برازش داده‌های جذب در دماهای (۲۸۳، ۲۹۳، ۳۰۳ و ۳۱۳ درجه کلین) بکاربرده شدند. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس و دما جذب کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت بیشتر می‌شود. جذب فلزات در زمان‌های مختلف با مدل شبه درجه دوم بهترین برازش ($R^2=0.99-1$) و با مدل‌های لانگمویر و دوینین-رادوشکوویچ برازش خوبی را نشان دادند. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) نشان دادند که فرایند جذب فلزات به وسیله دیاتومیت در محدوده دمایی ۲۸۳ تا ۳۱۳ درجه کلین خودبخودی و گرماگیر است. با توجه به انرژی جذب مدل دوینین-رادوشکوویچ (E)، جذب کادمیوم به وسیله دیاتومیت احتمالاً از یک فرایند فیزیکی، (kJ mol^{-1}) $E < 8$ ، اما جذب سرب احتمالاً از یک فرایند شیمیایی پیروی می‌کند (kJ mol^{-1}) $E > 8$. دیاتومیت کارایی بالاتری برای حذف سرب ($RE=0.99$) در مقایسه با کادمیوم ($RE=0.86$) از محلول آبی دارد. بنابراین، دیاتومیت می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای جذب کادمیوم و سرب از منابع آب آلوده استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: پارامترهای ترمودینامیکی، عناصر سنگین، معادله‌های همدمای جذب، مدل‌های سینتیک شبه درجه اول/دوم.

مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب با فلزات سنگین از جمله کادمیوم (Cd)، سرب (Pb)، روی (Zn) و مس (Cu) یکی از مشکلات اساسی زیست محیطی به شمار می‌رود. فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و آثار زیان‌بار فیزیولوژیک بر جانداران، اهمیتی ویژه در آلودگی زیست‌بوم دارند (Cay et al., 2004).

حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مسأله مهمی در بحث کنترل آلودگی آب می‌باشد. امروزه تکنولوژی‌های مختلفی برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند. روش‌هایی مثل ترسیب شیمیایی^۱، انعقاد و شناورسازی الکتریکی^۲، تعویض یون^۳، اسمز معکوس^۴، جذب^۵ و دیگر روش‌ها به منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است ولی هر یک از این

* نویسنده مسئول: e.sepehr@urmia.ac.ir

1. Chemical precipitation
2. Electro-coagulation-flotation
3. Ion exchange
4. Reverse osmosis
5. Sorption

فرایندها محدودیت‌هایی از نظر فنی و اقتصادی دارند (Elouear et al., 2008). از بین روش‌های ذکر شده، روش جذب، به ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، کارایی بالا و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (Chiban et al., 2011). در سال‌های اخیر مطالعات زیادی در رابطه با جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های مختلف صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به تأثیر کاربرد مواد آلی (Paradelo et al., 2015)، عامل‌های کلات‌کننده اگزالیک و استیک اسید (Oustan et al., 2011)، اکسیدهای آهن و منگنز (Saffari et al., 2015)، کانی‌های رسی (Abad-Valle et al., 2016) و پلیمرها (Lindim et al., 2001) اشاره نمود. یکی از جاذب‌های پر کاربرد در این زمینه کربن فعال^۶ می‌باشد اما هزینه بالای مراحل فعال‌سازی و کم بودن قابلیت احیاء کاربرد این ماده را در مقیاس‌های بزرگ محدود کرده است، به طوری که صاحبان صنایع تمایل چندانی جهت تهیه و استفاده از آن نشان نمی‌دهند (Dae and Young, 2005). در سال‌های اخیر تمایل

6. Activated carbon

آبی به وسیله دیاتومیت مشاهده کردند که با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش و برآزش بهتر داده‌ها با مدل شبه درجه دوم حاصل می‌شود (Caliskan *et al.*, 2011).

معادن دیاتومیت در بسیاری از مناطق جهان یافت شده و در مقادیر زیاد با کمترین هزینه در دسترس است. در ایران مهمترین نهشته‌های دیاتومیت در ناحیه آذربایجان مشاهده شده است ولی در استان‌های خراسان جنوبی (مرکزیت بیرجند شهرستان سربیشه-بخش مود-روستای اسفزار) و زنجان نیز معادن دیاتومیت وجود دارد. اگرچه دیاتومیت دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی می‌باشد، تحقیقات کمتری در رابطه با جذب فلزات سنگین به وسیله دیاتومیت از محلول‌های آبی انجام شده است. لذا هدف اصلی این پژوهش بررسی سینتیک و ترمودینامیک جذب کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت (تهیه شده از معدن بیرجند) و محاسبه مولفه‌های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه دیاتومیت تهیه‌شده از شرکت زرین خاک قاین، واقع در شهر بیرجند، به عنوان جاذب برای جذب کادمیوم و سرب استفاده شد. برخی خصوصیات جاذب از قبیل ساختار کریستالی و اجزای ترکیبی نمونه‌ها از روش پراش سنجی پرتو ایکس^۱، تیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس^۲، ساختارشناسی نمونه‌ها با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳، ظرفیت تبادل کاتیونی از روش اشباع‌سازی با استات سدیم (Thomas, 1982) و مساحت سطح دیاتومیت با استفاده از روش سریز^۴ (Al-Priri and Dega *et al.*, 2001) مورد بررسی قرار گرفته است (Sepehr, 2017).

سینتیک جذب کادمیوم و سرب

به منظور مطالعه سینتیک جذب کادمیوم و سرب بر روی دیاتومیت، مقدار ۰/۱ گرم دیاتومیت توزین و در لوله‌های آزمایش ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های فلزی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم^۵ (به منظور ثابت نگه‌داشتن قدرت یونی محلول) با pH برابر ۶ ریخته شد و در زمان‌های مختلف (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ ثانیه، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه و ۲، ۴، ۶ ساعت) تکان

به استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف آلاینده‌ها به طور چشم‌گیری افزایش یافته است، جاذب‌هایی که به فراوانی یافت شده و در دسترس بوده و هزینه آماده‌سازی آن پایین باشد (Babel and Kurniawan, 2003).

دیاتومیت که به عنوان خاک دیاتومه هم شناخته می‌شود یک رسوب نرم طبیعی با منشاء زیستی و متخلخل، سازگار با محیط زیست است که اساساً حاوی سیلیکای هیدراته و آمورف، مشابه اوپال یعنی به صورت $(SiO_2.nH_2O)$ می‌باشد، اما بخشی از آن حاوی آلومینا (آلومینیوم اکسید) است (Hossam, 2010). دیاتومیت معمولاً از اسکلت موجودات آبی به نام دیاتومه (جلبک تک‌سلولی دریایی) تشکیل می‌گردد. دیاتومیت دارای ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی مناسبی نظیر فضاهای خالی (۹۰ تا ۸۰ درصد)، اندازه کوچک ذرات، مساحت سطح ویژه مناسب (۱۶ تا ۷۰ متر مربع بر گرم) و ظرفیت جذب قابل قبول از آلاینده‌ها می‌باشد (Vassileva *et al.*, 2013). مهمترین ویژگی دیاتومیت در ارتباط با ساختار فیزیکی آن و داشتن ذرات ریز با الگوی منظمی از حفرات بسیار کوچک است. حضور سیلیکا در دیاتومیت سبب ساختار منحصر به فرد، استحکام و پایداری در خور توجه و مقاومت مناسب در برابر سایش شده است. این ویژگی‌ها موجب شده تا از آن به عنوان یک صافی، عامل ضد آمیختگی، عایق حرارتی، ماده جاذب و جایگاهی مناسب برای تثبیت و نگهداری کاتالیست‌ها استفاده شود (Zhaolum *et al.*, 2005). دیاتومیت به عنوان یک کانی سیلیکاتی با منشاء آلی دارای گروه‌های سیلانول می‌باشد، این گروه‌های فعال تمایل زیادی برای واکنش با ترکیبات قطبی و سایر گروه‌ها دارند (Bilgin and Tulun, 2015). تحقیقات متعددی بر روی جذب فلزات سنگین مثل روی (Caliskan *et al.*, 2011)، کروم (Guru *et al.*, 2008)، سرب (Wang *et al.*, 2014)، کادمیوم، مس و سرب (Khraisheh *et al.*, 2004) از محلول‌های آبی توسط دیاتومیت با منشاء‌های مختلف در سراسر جهان انجام شده است.

رفتار جذب یون‌های فلزی تابع عوامل مختلفی از جمله نوع جاذب، دما، غلظت، مدت زمان تماس بین جاذب و محلول حاوی آلاینده است. برخی پژوهشگران در بررسی جذب سرب از محلول‌های آبی به وسیله دیاتومیت مشاهده کردند که با افزایش دما جذب افزایش می‌یابد (Sheng *et al.*, 2009). Xu *et al.* (2008) نیز وابسته بودن جذب نیکل به دما را به وسیله مونت‌موریلونیت گزارش کردند. Allinor (2007) مشاهده کردند با افزایش دما جذب سرب و مس به وسیله کربن فعال کاهش می‌یابد. محققان در بررسی سینتیک جذب روی از محلول‌های

1. X-ray diffraction (XRD)
2. X-ray fluorescence (XRF)
3. scanning electron microscopy (SEM)
4. Sears
5. $NaNO_3$

$$q_e = (C_i - C_e) \times \left(\frac{V}{m}\right) \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$RE = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i}\right) \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

داده‌های جذب هر یک از عناصر بر روی معادلات شبه درجه اول (Lagergren, 1898)، شبه درجه دوم (Ho and McKay, 1999)، ایلوویچ (Juang and Chen, 1997) و تابع توانی (Ho and McKay, 2002) برازش داده شد (جدول ۱).

داده شده و پس از جداسازی محلول رویی توسط دستگاه سانتریفیوژ، مقدار کادمیوم و سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی^۱ قرائت و مقدار جذب عناصر (q_e) با استفاده از رابطه (۱) و کارایی حذف عناصر (RE) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد.

1. Shimadzu 6300 AA

جدول ۱- مدل‌های سینتیک

پارامترها	معادله	مدل
K ₁ : ثابت سرعت درجه اول (min ⁻¹)	$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303}$	درجه اول
K ₂ : ثابت سرعت درجه دوم (g mg ⁻¹ .min ⁻¹)	$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)$	درجه دوم
α: ثابت سرعت جذب اولیه (mg g ⁻¹ .min ⁻¹) ، و β: ثابت سرعت جذب (mg g ⁻¹) ⁻¹	$qt = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	ایلوویچ
a: ثابت سرعت جذب اولیه (mg g ⁻¹ .min ⁻¹)	$\ln qt = \ln a + b \ln t$	تابع توانی
b: ثابت سرعت جذب (mg g ⁻¹)		

q_e و q_t به ترتیب مقدار فلز جذب شده در زمان تعادل و در زمان t می‌باشد.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T C_e) \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{رابطه ۸})$$

C_e غلظت تعادلی جذب شونده (mg L⁻¹)؛ C_i غلظت اولیه جذب شونده (mg L⁻¹)؛ q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (mg g⁻¹)؛ K_L ضریب لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (mg g⁻¹)، K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، RT/b=B و A ضرایب معادله تمکین می‌باشند. در معادله دوبینین - رادشکوچ q_e تعریف قبلی (mol g⁻¹)، ثابت β: ضریب مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب (mol² J⁻²)، q_m: حداکثر ظرفیت جذب، ε: پتانسیل پلانی (J mol⁻¹) که مقدار آن با استفاده از رابطه ۷ محاسبه می‌شود (Guru et al., 2008). R: ثابت گازها (۸/۳۱۴ J mol⁻¹ K⁻¹)، T: دما (K)، C_e: غلظت تعادلی (mol L⁻¹). طبق این مدل تغییرات Lnq_e در مقابل ε² کشیده شده و براساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها، ضریب β قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک رابطه ۸ قابل تخمین است (Flores-Cano et al., 2013).

ترمودینامیک جذب کادمیوم و سرب

به منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب و گرمازا و یا گرماگیر بودن فرایند جذب فلزات بر روی دیاتومیت، آزمایش‌های جذب در محلول‌های کادمیوم و سرب با غلظت اولیه (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH برابر ۶ در دماهای مختلف (۲۸۳، ۲۹۳، ۳۰۳ و ۳۱۳ درجه کلون) انجام شد. به طوری که ۰/۱ گرم دیاتومیت در داخل ۱۲ لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین شده در محلول زمینه نیترات سدیم افزوده شد و به مدت ۴ ساعت در دماهای مورد مطالعه تکان داده شد. پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها در دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه محلول رویی با کاغذ صافی جدا شده و غلظت کادمیوم و سرب در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار فلز جذب شده از طریق معادله ۱ محاسبه شد و ویژگی‌های جذب کادمیوم و سرب در حضور دیاتومیت با استفاده از مدل‌های همدمای جذب غیر خطی لانگمویر (معادله ۳)، فروندلیچ (معادله ۴)، تمکین (معادله ۵) و دوبینین-رادشکوچ (معادله ۶) مورد بررسی قرار گرفت (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007).

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{رابطه ۳})$$

و نتایج تخمینی توسط مدل، از خطای استاندارد (SE) استفاده شد:

$$SE = \left(\frac{q_{exp} - q_{mod}}{n-2} \right)^{0.5} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

q_{exp} و q_{mod} همانند رابطه ۱۱ تعریف می‌شوند و n تعداد سری غلظتی می‌باشد.

نتایج و بحث

سینتیک جذب کادمیوم و سرب

نتایج حاصل از درصد حذف و جذب کادمیوم و سرب بر روی دیاتومیت در زمان‌های مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس درصد حذف و میزان جذب هر دو فلز توسط دیاتومیت افزایش پیدا کرد و زمان لازم برای ایجاد تعادل میان فلز جذب شده روی سطح جامد و کسر باقی مانده در محلول برای فلزات مورد مطالعه کادمیوم و سرب به ترتیب حدود ۶۰ و ۲۰ دقیقه بدست آمد. درصد حذف و میزان جذب کادمیوم در زمان تعادل به ترتیب ۲۱/۶۲ میلی‌گرم بر گرم و ۸۶/۴۹ درصد بدست آمد و برای جذب سرب در زمان تعادل میزان جذب ۲۴/۶۷ میلی‌گرم بر گرم و درصد حذف ۹۸/۷۰ درصد بدست آمد. بعد از این زمان، مقدار یون‌های جذب شده بر روی جاذب با افزایش زمان تغییر قابل توجهی پیدا نکرد، بطوریکه جذب کادمیوم و سرب در زمان ۳۶۰ دقیقه به ترتیب ۲۲/۴۵ میلی‌گرم بر گرم (۸۹/۸۲ درصد) و ۲۴/۸۰ میلی‌گرم بر گرم (۹۹/۲۱ درصد) بدست آمد.

پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب کادمیوم و سرب بر روی دیاتومیت از رسم منحنی $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ از رابطه خطی وانت هوف^۱ (رابطه ۹) محاسبه می‌شود.

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{رابطه ۹})$$

R نشان‌دهنده ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)، ΔH آنتالپی فرایند نشان‌دهنده دمای مطلق برحسب کلوین، ΔS آنتالپی فرایند برحسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی فرایند جذب بر حسب ژول بر کلوین مول است. شیب خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامتر ΔS است. همچنین انرژی آزاد گیبس (ΔG) با استفاده از رابطه ۱۰ بدست می‌آید.

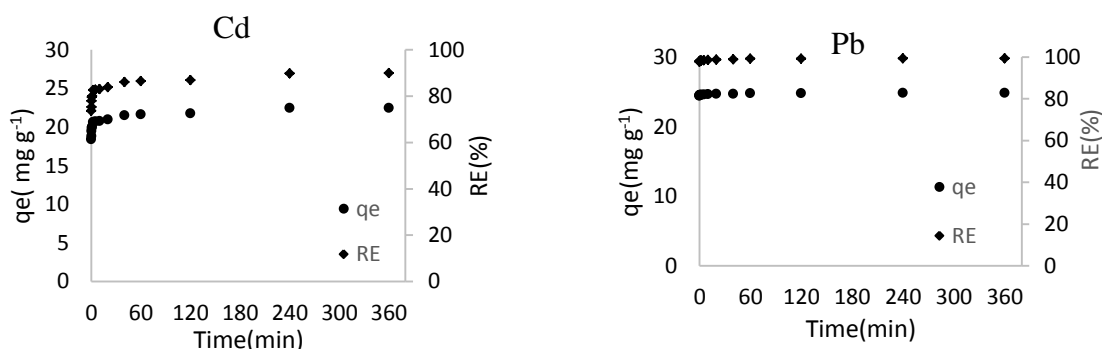
$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

داده‌های جذب با استفاده از نرم افزار Solver بر معادلات فوق برازش داده شدند و پارامترهای هر یک از معادلات محاسبه شدند، برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد. برای برازش بهتر مدل از ضریب رگرسیون (R^2) استفاده شد (رابطه ۱۱). هرچه مقدار این ضریب به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده‌ی برازش بهتر با مدل مورد نظر است.

$$R^2 = \frac{\sum(q_{mod} - q_{exp})^2}{\sum(q_{mod} - q_{exp})^2 + \sum(q_{mod} - q_{exp})^2} \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

q_{mod} و q_{exp} به ترتیب مقدار عنصر جذب شده (میلی‌گرم بر گرم) بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و q_{exp} نشان‌دهنده‌ی میانگین عنصر جذب شده در آزمایش می‌باشد. برای برازش بهتر بین نتایج حاصل از آزمایش

1. Van't Hoff equation



شکل ۱- اثر زمان تماس در میزان جذب (q_e) و درصد حذف (RE) کادمیوم و سرب

استاندارد کمتری است (جدول ۲) و لذا بهتر توانسته است فرایند جذب کادمیوم و سرب توسط جاذب دیاتومیت را توجیه کند. در مطالعات انجام شده بر جذب فلزات سنگین مس، آهن، منگنز و کروم از محلول‌های آبی به وسیله نانودیاتومیت نشان داده شد که مدل شبه درجه دوم بهترین برازش را بر داده‌های بدست آمده داشته است (Seifpanahi Shabani *et al.*, 2013) که تاییدی بر

پارامترهای مدل‌های سینتیکی مورد مطالعه در جذب کادمیوم و سرب توسط دیاتومیت در جدول (۲) آورده شده است. مقایسه چهار مدل سینتیکی نشان می‌دهد معادله شبه درجه دوم جذب را در مقایسه با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، ایلوویج و تابع توانی بهتر و نزدیک‌تر به مقدار مشاهده شده در طی آزمایش تخمین می‌زند و دارای ضرایب تبیین ($R^2 = 0.99-1$) بالا و خطای

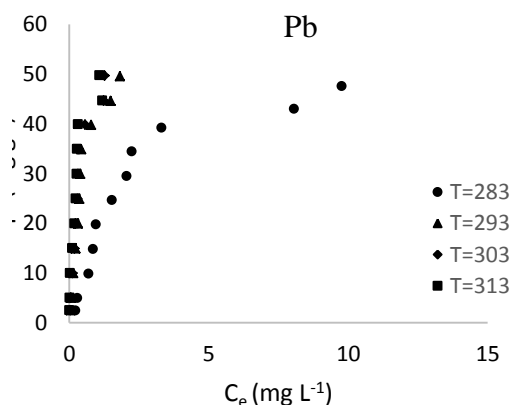
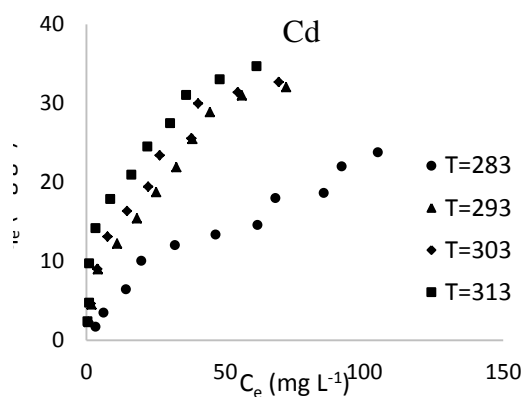
نتایج مطالعه حاضر می‌باشد.

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب عناصر کادمیوم و سرب

توسط دیاتومیت			
مدل سینتیکی	پارامتر مدل	کادمیوم	سرب
شبه درجه اول	K_1 (min^{-1})	۰/۰۷	۰/۱۵
	q_e (mg g^{-1})	۱/۹۶	۰/۲۰
	R^2	۰/۸۷	۰/۸۹
	SE	۰/۱۵	۰/۰۸
شبه درجه دوم	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	۰/۰۶	۰/۷۷
	q_e (mg g^{-1})	۲۲/۴۲	۲۴/۸۱
	R^2	۰/۹۹	۱
	SE	۰/۰۱	۰/۰۰
ایلوچ	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$4/0E+16$	$6/3E+168$
	β (g mg^{-1})	۰/۴۱	۰/۰۵
	R^2	۰/۹۶	۰/۹۸
	SE	۰/۲۱	۰/۰۴
تابع توانی	a	۱۹/۹۳	۲۴/۵۳
	b	۰/۰۲	۰/۰۲
	R^2	۰/۹۴	۰/۹۸
	SE	۰/۰۲	۰/۰۱

همدماهای جذب کادمیوم و سرب

نتایج نشان داد مقدار کادمیوم و سرب جذب شده توسط دیاتومیت با افزایش دما از ۲۸۳ به ۳۱۳ درجه کلین افزایش یافت (شکل ۲). همدماهای جذب کادمیوم و سرب براساس منحنی Giles *et al.* (1974) در دمای کمتر (۲۸۳ درجه کلین) از نوع C شکل می‌باشند، در این حالت با افزایش غلظت میزان جذب با شیب ثابت افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده بین فاز جامد و فاز محلول توزیع می‌شود. اما در دماهای بالاتر، همدماهای جذب کادمیوم و سرب از نوع H شکل می‌باشند که حاکی از برهمکنش شدید جاذب و جذب سطحی‌شونده می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان جذب سرب در دماهای مورد مطالعه بیشتر از میزان جذب کادمیوم به وسیله دیاتومیت است. میزان جذب کاتیون‌ها در برابر جاذب‌ها یکسان نیست، ویژگی‌هایی از قبیل شعاع یونی فلز، وزن اتمی، الکترونگاتیوی، ثابت هیدرولیز و نرمی بر کارایی جذب مؤثرند و با افزایش آن‌ها میزان جذب افزایش می‌یابد (Sengil and Özacar, 2009). جذب بالاتر فلز سرب می‌تواند به دلیل داشتن شعاع اتمی بزرگ‌تر و در نتیجه شعاع هیدراته کوچک و انرژی هیدراسیون کم، وزن اتمی و الکترونگاتیویته بیشتر در مقایسه با کادمیوم باشد (Franus and Bandura, 2014).



شکل ۲- تأثیر دما بر میزان جذب کادمیوم (Cd) و سرب (Pb) به وسیله دیاتومیت

دوبینین-رادشکویچ برآزش بهتری بر داده‌های جذب دارند (جدول ۳).

ضریب q_{max} همدمای لانگمویر، بیان‌کننده بیشترین مقدار جذب تک‌لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت با افزایش دما از ۲۸۳ به ۳۱۳ درجه کلین به ترتیب از ۳۷ به ۵۲ و از ۵۸ به ۶۸ (میلی‌گرم بر گرم) افزایش

برای بررسی بیشتر نتایج آزمایش‌ها در دماهای مختلف، ارزیابی تئوری داده‌های جذب، تفسیر و نتیجه‌گیری از آنها، از مدل‌های همدماهای جذب لانگمویر ($R^2=0/98-0/93$)، فروندلیچ ($R^2=0/98-0/86$)، تمکین ($R^2=0/97-0/89$) و دوبینین-رادشکویچ ($R^2=0/97-0/91$) بهره گرفته شد (جدول ۳). نتایج حاصل از بررسی رگرسیونی (R^2) و خطای استاندارد (SE) مدل‌های جذب نشان می‌دهد مدل لانگمویر و

دیاتومیت از ۰/۰۱ به ۰/۰۴ (لیتر بر میلی گرم) و برای جذب سرب از ۰/۴۸ به ۲/۸۶ (لیتر بر میلی گرم) افزایش یافت (جدول ۳).

یافت. مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر (K_L) با افزایش دما از ۲۸۳ به ۳۱۳ درجه کلونین برای جذب کادمیوم در حضور

جدول ۳- مولفه‌های معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین-رادشکوویچ در دماهای مورد مطالعه

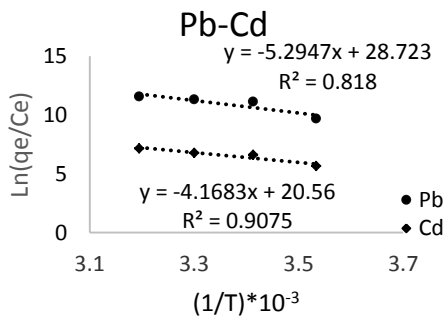
سرب				کادمیوم				دما (K)°	معادلات
۲۱۳	۳۰۳	۲۹۳	۲۸۳	۲۱۳	۳۰۳	۲۹۳	۲۸۳		
۶۸/۰۰	۶۷/۵۶	۶۵/۸۱	۵۸/۲۲	۵۲/۰۰	۴۸/۰۰	۴۷/۳۰	۳۷/۲۶	q_{max}	
۲/۸۶	۲/۰۸	۱/۷۱	۰/۴۸	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۱	K_L	
۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۷	R^2	
۲/۵۷	۳/۶۴	۳/۵۶	۳/۰۹	۳/۱۰	۲/۰۱	۱/۸۶	۱/۴۷	SE	
۴۷/۳۳	۴۴/۸۸	۳۸/۹۹	۱۸/۵۶	۷/۴۱	۴/۷۳	۳/۵۸	۱/۲۷	K_F	
۰/۴۲	۰/۵۲	۰/۵۰	۰/۴۴	۰/۳۸	۰/۴۷	۰/۵۳	۰/۶۲	1/n	
۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۸۹	۰/۸۶	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۷	R^2	
۵/۶۷	۵/۵۱	۵/۴۲	۵/۷۴	۱/۹۷	۱/۵۳	۱/۴۲	۱/۲۴	SE	
۳۸/۵۱	۲۳/۵۹	۱۹/۵۶	۴/۷۱	۲/۰۷	۱/۲۳	۰/۹۹	۰/۲۸	A	
۱۴/۰۱	۱۳/۹۵	۱۳/۵۷	۱۲/۶۶	۶/۹۵	۶/۸۵	۶/۶۳	۶/۰۵	B	
۰/۸۹	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۴	۰/۹۲	۰/۹۳	R^2	
۷/۶۶	۴/۰۶	۳/۹۴	۳/۱۵	۲/۳۱	۲/۶۹	۳/۲۲	۲/۰۸	SE	
۶/۶۲E-۰۳	۶/۹۵E-۰۳	۷/۰۴E-۰۳	۸/۵۵E-۰۳	۲/۱۴E-۰۲	۲/۸۱E-۰۲	۲/۹۴E-۰۲	۴/۶۶E-۰۲	β	
۰/۷۹	۰/۷۴	۰/۶۶	۰/۴۰	۰/۳۸	۰/۳۵	۰/۳۲	۰/۲۱	q_m	
۸/۶۹	۸/۴۸	۸/۴۳	۷/۶۵	۴/۸۳	۴/۲۲	۴/۱۲	۳/۲۷	E	
۰/۹۱	۰/۹۱	۰/۹۲	۰/۹۲	۰/۹۳	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۴	R^2	
۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۰۲	SE	

واحد پارامترها: q_m (mol g⁻¹), K_F (mg^(1-1/n)L^{1/n} kg⁻¹), K_L (L mg⁻¹), q_{max} (mg g⁻¹)

جذب، از همدمای دوبینین-رادوشکوویچ استفاده می‌شود (Malik et al., 2005). در مدل دوبینین-رادوشکوویچ اگر مقدار انرژی جذب (E) بر حسب کیلوژول بر مول کمتر از ۸ باشد جذب از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف واندروالسی و اگر در محدوده ۸ تا ۱۶ باشد، طبق این مدل، جذب یون فلزی توسط جاذب با مکانیسم تبادل یون صورت می‌گیرد (Sengil, and Özacar, 2009). نتایج بدست آمده بیانگر این است که مکانیسم کنترل کننده جذب کادمیوم به وسیله دیاتومیت در دماهای مورد مطالعه احتمالاً از نوع فیزیکی است، اما مکانیسم جذب سرب کمی بیشتر از ۸ بوده و احتمالاً از نوع شیمیایی یا فیزیکی- شیمیایی می‌باشد (جدول ۳). برخی محققان از دیاتومیت معادن مناطق مختلف جهان برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده کردند. نتایج جذب کادمیوم، سرب، روی و کروم از محلول‌های آبی بر روی دیاتومیت منشاء گرفته از معدن مکزیک نشان داد حداکثر ظرفیت دیاتومیت برای جذب کادمیوم، مس، سرب و کروم به ترتیب ۰/۴۱/۰۲،

ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای یون‌های فلزی هستند. مقادیر K_F برای جذب کادمیوم و سرب با افزایش دما از ۲۸۳ به ۳۱۳ درجه کلونین به ترتیب از ۱ به ۷ (mg^(1-1/n)L^{1/n} kg⁻¹) و از ۱۸ به ۴۷ (mg^(1-1/n)L^{1/n} kg⁻¹) افزایش یافت. پارامتر 1/n با افزایش دما از ۲۸۳ به ۳۱۳ درجه کلونین برای جذب کادمیوم از ۰/۶۲ به ۰/۳۸ و برای جذب سرب از ۰/۴۴ به ۰/۴۲ کاهش یافت (جدول ۳). افزایش دما شدت جذب هر دو فلز به وسیله دیاتومیت را افزایش داد. با کاهش 1/n در یک غلظت تعادلی، مقدار بیشتری از فلز جذب خواهد شد (Naiya et al., 2008). همچنین مقدار 1/n کمتر از ۱ (یا n بین ۱ تا ۱۰)، نشان دهنده جذب مطلوب و سودمند است (Naiya et al., 2008). ضرایب مدل تمکین (A و B) نیز با افزایش دما روند مشابه افزایشی نشان دادند. با استفاده از مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ اطلاعاتی مربوط به نوع جذب بدست نمی‌آید. برای یافتن نوع

افزایش بی‌نظمی در سطح جامد-محلول در طی عمل جذب و ایجاد کمی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب‌شونده و در نتیجه برگشت‌ناپذیری بودن عمل جذب است. برخی محققان دیگر در بررسی حذف برخی فلزات از جمله مس، آهن، منگنز و کروم (Seifpanahi Shabani *et al.*, 2013) و سرب (Bilgin and Tulun, 2015) نیز فرایند حذف فلزات سنگین مورد مطالعه به‌وسیله دیاتومیت را فرایندی گرماگیر گزارش کردند. محققان مشاهده کردند جذب Zn(II) از محلول‌های آبی با استفاده از دیاتومیت از معدن ترکیه از فرایند فیزیکی و خودبخودی پیروی می‌کند (Caliskan *et al.*, 2011).



شکل ۳- منحنی خطی $\ln(q_e/C_e)$ در برابر $1/T$ برای جذب کادمیوم و سرب

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی در فرایند جذب کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت

وسيله دياتوميت			فلز	دما	ΔG	ΔS	ΔH
			Cd	۲۸۳	-۱۳		
		۲۹۳		-۱۶	۰/۵۰	۰/۰۰۲	
		۳۰۳		-۱۷			
		۳۱۳		-۱۹			
			Pb	۲۸۳	-۲۳		
		۲۹۳		-۲۷	۰/۶۴	۰/۰۰۳	
		۳۰۳		-۲۹			
		۳۱۳		-۳۰			

واحد پارامترها: ΔG (KJ mol^{-1}), ΔS (KJ mol^{-1}), ΔH (KJ mol^{-1}) دما ($^{\circ}\text{K}$)

نتیجه‌گیری کلی

با افزایش زمان تماس، میزان جذب کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت بیشتر شد. در زمان‌های مورد مطالعه، مدل سینتیکی شبه درجه دوم برآزش بهتری با داده‌های جذب نشان داد. پارامترهای ظرفیت جذب (A , K_F , q_{max} و q_m) و شدت جذب ($1/n$, K_L , K_T و β) با افزایش دمای واکنش، روند افزایشی برای هر دو فلز سنگین نشان دادند. همدماهای جذب لانگمویر و

۷/۳۰، ۱۷/۶۱ و ۴/۰۷ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب در pH ۷، ۶، ۴ و ۴ می‌باشد (Flores-Cano *et al.*, 2013). برخی محققان در بررسی تأثیر دیاتومیت از معادن عمان در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده مشاهده کردند حداکثر ظرفیت دیاتومیت برای جذب سرب، مس و کادمیوم به ترتیب ۲۴/۹، ۲۷/۶ و ۱۶/۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد (Khraisheh *et al.*, 2004). در بررسی جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از دیاتومیت معدن آنکارا نتایج نشان داد که بیشترین کارایی حذف سرب ۹۸٪ در pH برابر ۶ و دمای 25°C بود (Bilgin and Tulun, 2015).

ترمودینامیک جذب کادمیوم و سرب

مطالعات ترمودینامیکی می‌تواند به ما در شناخت هر چه بیشتر فرایند جذب و در نتیجه بکارگیری تمهیداتی برای افزایش راندمان جذب کمک کند. پارامترهای ترمودینامیکی منعکس‌کننده امکان‌پذیری و خودبخودی بودن فرایندها، گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش و تغییرات آنتروپی در طی عمل جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) می‌باشند که از مهمترین خصوصیات یک فرایند جذب برای کاربردهای عملی هستند. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول (۴) و منفی بودن تمامی ΔG ها برای یون‌های فلزی کادمیوم و سرب، فرایندهای جذب این فلزات توسط دیاتومیت خودبخودی هستند. بزرگی مطلق ΔG بین -20 تا صفر نشانه جذب فیزیکی و بین -40 تا -400 (کیلوژول بر مول) به معنی جذب شیمیایی است (Jaycock and Parfitt, 1981). در جدول (۴) مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی آزاد گیبس در این تحقیق برای فلز کادمیوم در همه دماهای مورد مطالعه کمتر از -20 (کیلوژول بر مول) است، بنابراین احتمالاً فرایند جذب کادمیوم به‌وسیله دیاتومیت از نوع فیزیکی می‌باشد ولی فرایند جذب سرب بر روی دیاتومیت احتمالاً از نوع شیمیایی یا فیزیکی-شیمیایی است.

مقادیر آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) بر اساس معادله وانت هوف و با رسم نمودار $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ تعیین می‌شود (شکل ۳).

مثبت بودن آنتالپی واکنش‌های جذب کادمیوم و سرب به‌وسیله جاذب دیاتومیت گویای این مطلب است که فرایند جذب گرماگیر می‌باشد (جدول ۴). در نتیجه طبق اصل لوشاتلیه با افزایش دما، پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد و پیرو آن نیز ظرفیت جذب (q_{max}) نیز افزایش می‌یابد. مثبت بودن آنتروپی (ΔS) در جذب کادمیوم و سرب به‌وسیله دیاتومیت نشان‌دهنده

های فلزی کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت طبیعی، عملی امکان پذیر و خود به خودی است. بنابراین، دیاتومیت توانایی بالایی در حذف کادمیوم (۸۶ درصد) و سرب (۹۹ درصد) از محلول آبی دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب معدنی در حذف فلزات سنگین (از جمله کادمیوم و سرب) از منابع آب آلوده و فاضلاب‌های صنعتی مؤثر باشد.

دوبینین-رادشکوویچ با داشتن ضریب تبیین (R^2) بالا و خطای استاندارد (SE) کم، برازش بهتری با داده‌های جذب در دماهای مورد مطالعه نشان دادند. با توجه به ثابت‌های ترمودینامیکی (ΔH و ΔS ، ΔG) مشخص شد که فرایند جذب کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت فرایندی گرماگیر است و افزایش دما سبب افزایش ظرفیت جذب می‌شود. منفی بودن مقادیر عددی انرژی آزاد گیبس، نشان‌دهنده این است که طبیعت عمل جذب یون-

REFERENCES

- Abad-Valle, P., Alvarez-Ayuso, E., Murciego, A. and Pellitero E. (2016). Assessment of the use of sepiolite amendment to restore heavy metal polluted mine soil. *Geoderma*, 280, 57-66.
- Al-Degs, A., Kharasheh, M.A.M. and Tutunji, M.F. (2001). Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*, 35, 3724-3728.
- Allinor I.J. (2007). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, 86: 853-857.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243.
- Bilgin, M. and Tulun, S. (2015). Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 29(4), 696-704, DOI: 10.1080/13102818.2015.1039059.
- Caliskan, N., Kul, A.R. Alkan, S. Sougut, E.G. and Alacabey, I. (2011). Adsorption of zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 27-36.
- Cay, S., Uyanik, A. and Ozasik, A. (2004). Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Journal of Separation and Purification Technology*, 38, 273-280.
- Chiban, M., Zerbet, M, Carja, G. and Sinan. F. (2011). Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Vol. 4(5), 91-102.
- Dae, W. C. and Young, H.K. (2005). Chromium (VI) removal in a semi continuous process of hollow fiber membrane with organic extractants. *Journal of Chemical Engineering*, 22 (4), 894-898.
- Elouear, Z., Bouzid, J. Boujelben, N. feki, M, and Montiel, A. (2008). The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for removal of toxic ions from aqueous solutions. *Fuel*, 87, 2582-2589.
- Flores-Cano J.V., Layva-Ramos, R, Padilla-Ortega, E. and Mendoza-Barron. (2013). Adsorption of heavy metals on diatomite: Mechanism and effect of operating variables. *Adsorption Science and Technology*, 213(31), 275-291.
- Franus, M. and Bandura, L. (2014). Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Glauconite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23 (3A), 825-839.
- Giles, C.H., Smith, D. and Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
- Guru, M., Venedik, D. and Murathan. (2008). Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 318-23.
- Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381-394.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999). Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal of Environmental Sciences and Health*, 34, 1179-1204.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science and Technology*, 20, 797-815.
- Hossam, E. G. M. M. (2010). Diatomite: Its characterization, modifications and application. *Asia journal of materials science*. 2(3), 121-136.
- Jaycock, M.J. and Parfitt, G.D. (1981). Chemistry of Interfaces. Onichester Ellis Horwood Ltd.
- Juang, R.S. and Chen, M.L. (1997). Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 813-820
- Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y. and Meminn. (2004). Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering*, 99, 177-184.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. 24,1-39.
- Lindim, C., de Varennes, A. Torres, M.O. and Mota, A.M. (2001). Remediation of sandy soil artificially contaminated with cadmium using a polyacrylate polymer. *Communications in Soil*

- Science and Plant Analysis*, 32, 1567-1574.
- Malik, U. R., Nasany, S. M. and Subhani, M. S. (2005). Sorption potential of sunflower stem for Cr (III) ions from aqueous solution and its kinetic and thermodynamic profile. *Journal Talanta*, 66, 166-173.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. and Das, S. K. (2008). Removal of Cd (II) from aqueous solutions using clarified sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325, 48-56.
- Oustan, S., Heidari, S., Neyshabouri, M.R., Reyhanitabar, A. and Bybordi, A. (2011). Removal of heavy metals from a contaminated calcareous soil using oxalic and acetic acids as chelating agents. *International Conference on Environment Science and Engineering*, 8, 152-155.
- Paradelo, R., Cambier, P., Jara-Miranda, A., Jaulin A., Doublet J. and Houot S. (2015). Mobility of Cu and Zn in Soil Amended with Composts at Different Degrees of Maturity. *Waste Biomass Valor*, DOI 10.1007/s12649-016-9641-y.
- Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J. and Ghasemi-Fasaei, R. (2015). Stabilization of nickel in a contaminated calcareous soil amended with low-cost amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 15 (4), 896-913.
- Seifpanahi Shabani, K.S., Doulati Ardejani, F. Badii, K. Ebrahim and Olya, M. (2013). Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems. *Arabian Journal of Chemistry*, 1-20.
- Sengil, I.A., and Özacar, M. (2009). Competitive biosorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 1488-1494.
- Sheng, G., Wang, S. Hu, J. Lu, Y. Li, J. Dong Y. and Wang, X. (2009). Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339, 159-166.
- Thomas, G. W. (1982). Exchangeable cations. pp 159-164. In: Page, A. L. et al. (Eds). *Methods of Soil Analysis*, ASA, SSSA, Madison, WI. Vassileva, P.S., Apostolova, M.S., Detcheva, A.K.
- Vassileva, P.S., Apostolova, M.S., Detcheva, A.K. and Ivanova, E.H. (2013). Bulgarian natural diatomites: modification and characterization. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 67, 342-349.
- Wang, Y., Lu, Y.F., Chen, R. Z., Ma, L., Jiang, Y. and Wang, H. (2014). Lead ions sorption from waste solution using aluminum hydroxide modified diatomite. *Journal of Environmental Protection*, 5, 509-516.
- Xu, D., Zhou, X. and Wang X.K. (2008). Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. *Applied Clay Science*, 39:133-141.
- Zhaolum, W., Yuxiang, Y., Xuping, Q., Jianbo, Z., Yaru, C. and Linxi, N. (2005). Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. Application to printing and dyeing wastewater. *Environmental Chemistry Letters*, 3, 33-37.