

ارزیابی توانایی دیاتومیت در حذف سرب و کادمیوم از محلول های آبی با استفاده از سیستم ناپیوسته (Batch)

مرضیه پیری^{۱*}، ابراهیم سپهر^۲

۱. دانشجوی دکتری علوم خاک دانشگاه ارومیه

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

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۵ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۵/۱۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۴/۴)

چکیده

حضور فلزات سنگین در محیط مخصوصا در آب مشکلات زیست محیطی زیادی به وجود می آورد. از فناوری های موثر بر حذف آن ها استفاده از جاذب ها است و برخی از این جاذب ها از نظر اقتصادی، قابلیت در دسترس بودن و قدرت حذف زیاد بر سایر آن ها مزیت دارد. در این مطالعه جذب یون های فلزی سرب و کادمیوم در غلظت های (۰ تا 200 mg L^{-1}) به وسیله دیاتومیت ایران و دیاتومیت فرانسه به عنوان جاذب از محلول های آبی به صورت تک عنصری در سیستم ناپیوسته (Batch) بررسی شد. برای تعیین ویژگی های دیاتومیت از میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش نگار X (XRD) و طیف نگاری فلورسانس پرتو X (XRF)، استفاده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) دیاتومیت ایران و دیاتومیت فرانسه به ترتیب 80 و 15 cmol kg^{-1} و مساحت سطح جاذب های ذکر شده به ترتیب 55 و $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ - دست آمد. مدل های جذب لانگمویر ($R^2=0.89-0.99$)، فروندلیچ ($R^2=0.81-0.98$)، تمکین ($R^2=0.80-0.98$)، دوبینین-رادشکوچ ($R^2=0.83-0.97$) و ایلوویچ ($R^2=0.26-0.90$) بر داده ها برازش یافت. نتایج نشان داد دیاتومیت ایرانی قابلیت بیشتری برای جذب سرب و کادمیوم از محلول های آبی در مقایسه با دیاتومیت فرانسه دارد و میزان جذب فلز سرب در حضور هر دو جاذب بیشتر از کادمیوم می باشد. بطوریکه حداکثر سرب جذب شده (q_{max}) به وسیله دیاتومیت ایرانی و فرانسوی به ترتیب $65/8$ و $41/2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ و حداکثر کادمیوم جذب شده به وسیله جاذب های ذکر شده به ترتیب $47/3$ و $35/5 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ تعیین شد. با توجه به نتایج آزمایش های بدست آمده و در دسترس بودن دیاتومیت ایرانی و ارزیابی آن می توان از این ماده به عنوان یک ماده کاربردی برای حذف فلزات سنگین از جمله سرب و کادمیوم از منابع آب آلوده استفاده نمود.

واژه های کلیدی: جذب، دیاتومیت، سرب، کادمیوم، پالایش آب

مقدمه

لاستیک ها و حشره کش ها و غیره مهمترین منابع فلزات سنگین در آب ها می باشد (Hua *et al.*, 2012). یون های فلزاتی مثل سرب و کادمیوم عمدتا در فاضلاب های صنعتی یافت می شوند و جزء عناصر حیاتی و مورد نیاز بدن انسان نبوده و از آلاینده های خطرناک زیست محیطی به شمار می روند (Yavuz *et al.*, 2007).

کادمیوم یک فلز بسیار سمی است که اثرات اصلی سمیت آن بر روی ریه ها، کلیه ها، استخوان و نقض جنینی بوده و حتی می تواند عامل بسیاری از مرگ و میرهای انسانی نیز باشد (-). ناشی از آن در انسان، بیماری به نام ایتایی-ایتایی (بیماری روماتیسم یا تغییر شکل دردناک اسکلتی) می باشد. کادمیوم از طریق فرسایش خاک و سنگ بستر، رسوبات آلوده اتمسفری ناشی از کارخانجات صنعتی، پساب مناطق آلوده و استفاده از لجن و کود در کشاورزی وارد زیست بوم آبی می شود. همچنین

فلزات سنگین از جمله رایج ترین آلاینده های زیست محیطی هستند که در غلظت های زیاد در فاضلاب صنایع یافت می شوند و موجب آسیب به محیط های آبی - خاکی و مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده و به خصوص انسان می گردد (Ulmanu *et al.*, 2003). محدود بودن منابع آبی، کمبود بارندگی، خطر بحران کم آبی در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک سو و افزایش آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده های حاصل از پساب های صنعتی از سوی دیگر، یافتن راه حل های زیست محیطی برای حذف این مواد را از منابع ضروری می سازد (Dermentzis *et al.*, 2011). صنایعی همچون کشاورزی، آبکاری، سفال سازی، باتری سازی، ساخت

*نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

سرب یکی دیگر از فلزات بوده که اختلال یادگیری و رفتاری در کودکان، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه و قلب و اختلال در سیستم ایمنی از پیامدهای آلودگی آن است (Shi *et al.*, 2009). بنابراین حذف یا کاهش کادمیوم و سرب قبل از ورود به محیط زیست امری ضروری و اجتناب ناپذیر است.

امروزه تکنولوژی‌های مختلفی برای حذف عناصر سنگین از محیط زیست استفاده می‌شوند. روش‌هایی مثل اکسیداسیون و احیا، ترسیب شیمیایی با آهن، شناورسازی الکتریکی، تبادل یون، اسمز معکوس، جذب سطحی و غیره به منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است ولی هر یک از این فرایندها محدودیت‌هایی از نظر فنی و اقتصادی دارند (Elouear *et al.*, 2008). از بین تمام این روش‌ها جذب، به ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، تاثیر زیاد و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (Chiban *et al.*, 2011). جاذب‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از جمله دیاتومیت (Sheng *et al.*, 2009)، بنتونیت (Eren *et al.*, 2009)، پالی گورسکایت (Chen and Wang, 2007)، سپیولایت (Liang *et al.*, 2013)، کیتوسان (Kyzas *et al.*, 2011) و کربن فعال (Shawabkeh, 1998; Moodley *et al.*, 2010) گزارش شده است. یکی از جاذب‌های پرکاربرد در این زمینه کربن فعال می‌باشد اما هزینه زیاد مراحل فعال‌سازی و کم بودن قابلیت احیاء کاربرد این ماده را در مقیاس‌های بزرگ محدود کرده است، به‌طوریکه صاحبان صنایع رغبت زیادی جهت تهیه و استفاده از آن نشان نمی‌دهند (Dae and Young, 2005). در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف آلاینده‌ها به طور چشم گیری افزایش یافته است، جاذب‌هایی که به فراوانی یافت شده و در دسترس بوده و هزینه آماده‌سازی آن پایین باشد (Babel and Kurniawan, 2003). Shirvani *et al.* (2006) در بررسی جذب عنصر کادمیوم توسط کانی‌های پالیگوسکیت، کلسیت و سپیولیت در محیط آبی گزارش کردند که از بین این سه کانی، سپیولیت بیشترین مقدار جذب کادمیوم را از محلول آبی دارد. Riahi (2009) با استفاده از دو جاذب فسفاتی معدنی جذب سرب، کروم و کادمیوم از محلول‌های آبی را مورد آزمایش قرار داد نتایج این تحقیق نشان داد که ترکیبات معدنی توانایی زیادی در تصفیه آلاینده‌های فلزی دارا هستند.

دیاتومیت که به عنوان خاک دیاتومه یا (Kieselguhr) هم شناخته می‌شود یک رسوب نرم طبیعی با منشأ زیستی و متخلخل، سازگار با محیط زیست است که اساسا حاوی

سیلیکای هیدراته و آمورف، مشابه اوپال یعنی به صورت $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ می‌باشد اما بخشی از آن حاوی آلومینا (آلومینیوم اکسید) است (Hossam, 2010). دیاتومیت معمولا 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 خوب است (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 منشأ آلی دارای گروه‌های سیلانول، 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 (Khraishah *et al.*, 2004) از محلول‌های آبی توسط دیاتومیت با منشأ‌های مختلف در سراسر جهان انجام شده است. معادن دیاتومیت در بسیاری از مناطق جهان یافت شده و در مقادیر زیاد با کمترین هزینه در دسترس است. اگرچه دیاتومیت دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی می‌باشد ولی استفاده از آن محلول‌های آبی به طور گسترده بررسی نشده است (Michell and Atkinson, 1991; Flores-Cano *et al.*, 1999; Hossam 2010). Aytas *et al.* (2013) جذب کادمیوم، سرب، روی و کروم از محلول‌های آبی بر روی دیاتومیت منشأ گرفته از معدن مکزیکی را بررسی کردند، نتایج آن‌ها نشان داد حداکثر ظرفیت دیاتومیت برای جذب کادمیوم، مس، سرب و کروم به ترتیب ۰/۷۳، ۰/۲۳، ۰/۱۷ و ۰/۱۶ میلی اکی والان بر گرم که به ترتیب در pH ۷، ۶، ۴ و ۴ بدست آمد. Tulun and Bilgin (2015) جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از دیاتومیت معدن آنکارا بررسی کردند، نتایج آن‌ها نشان داد که بیشترین کارایی حذف سرب ۹۸٪ در pH برابر ۶ و دمای ۲۵C بود. از آنجا که خواص دیاتومیت با توجه به منشأ تغییر می‌کند، لازم است قابلیت دیاتومیت ایرانی در حذف کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار

در

لانگمویر، تمکین، دوبینین رادشکوویچ و ایلوویچ بررسی شد (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007). همدماهای جذب سطحی رابطه مقدار جذب سطحی شده عنصر بر سطح جذب کننده و غلظت عنصر در محلول تعادلی در یک دمای ثابت را توصیف می‌کنند (Aishah et al., 2014).

معادله فروندلیچ (رابطه ۲):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۲})$$

q_e : میزان ماده جذب شده در فاز جامد (mg g^{-1}); C_e : غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول (mg L^{-1}); n و K_F : ضرایب تجربی معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند.

معادله لانگمویر (رابطه ۳):

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

q_e و C_e : مشابه معادله فوق، K_L : ضریب معادله لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب (L mg^{-1}), q_{max} : حداکثر جذب تک لایه‌ای (mg kg^{-1}). به کمک همدمای لانگمویر می‌توان مشخص کرد که یک سیستم جذبی، سیستمی مطلوب یا غیر مطلوب است. این خصوصیت سیستم به وسیله ثابت بدون بعدی به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی (R_L) مشخص می‌شود، R_L با رابطه ۴ بیان می‌گردد:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در رابطه ۴ C_0 بیشترین غلظت اولیه فلز بر حسب میلی گرم بر لیتر است. پارامتر K_L ضریب معادله لانگمویر می‌باشد. اگر $R_L = 0$ باشد، سیستم برگشت ناپذیر، اگر R_L بین صفر و یک باشد، مطلوب و اگر $R_L = 1$ باشد، سیستم جذبی خطی و نامطلوب است (Caliskan et al., 2011).

معادله تمکین (رابطه ۵):

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (\text{رابطه ۵})$$

q_e و C_e : مشابه معادلات فوق، K_T و A : ضرایب معادله تمکین که بترتیب شیب و عرض از مبدا معادله هستند.

معادله دوبینین - رادشکوویچ (رابطه ۶):

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

q_e : وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (mol g^{-1}), β : ضریبی است که مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), q_m : حداکثر ظرفیت جذب، ε : پتانسیل پلانی (J mol^{-1}) که مقدار آن با استفاده از رابطه ۷ محاسبه می‌شود (Dang et al., 2009):

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

بگیرد. بنابراین هدف این پژوهش مقایسه کارایی دیاتومیت ایرانی و دیاتومیت فرانسه برای حذف کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی در سیستم بچ با استفاده از مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین - رادشکوویچ و ایلوویچ است.

مواد و روش

در این مطالعه دو نمونه دیاتومیت ایران و دیاتومیت فرانسه به ترتیب از شرکت زرین خاک قاین و شرکت Imerys فرانسه به عنوان جاذب برای حذف سرب و کادمیوم استفاده شد. برخی خصوصیات جاذب‌های مورد بررسی از قبیل ساختار کریستالی و اجزای ترکیبی نمونه‌ها از روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، ساختار شناسی نمونه‌ها با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ظرفیت تبادل کاتیونی از روش اشباع سازی با استات سدیم (Tomas, 1982) مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح دیاتومیت‌ها با استفاده از روش Sears (Al-Degs et al., 2001) تعیین شد. بطوری که بر روی ۱/۵ گرم از نمونه‌های دیاتومیت در ۱۰۰ میلی لیتر آب ریخته شد و با استفاده از اسید هیدروکلریک رقیق pH به ۳-۳/۵ رسانده شد، سپس ۳۰ گرم سدیم کلرید اضافه و با آب مقطر به حجم ۱۵۰ میلی لیتر رسانده شد. با سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار برای افزایش pH از ۴ به ۹ تیتراسیون انجام شد و حجم مصرفی سدیم هیدروکسید (۷) یادداشت شد و با استفاده از رابطه ۱ مساحت سطح نمونه‌ها ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) تعیین شد:

$$S = 32V - 25 \quad (\text{رابطه ۱})$$

آزمایش جذب به صورت سیستم ناپیوسته (Batch) در غلظت‌های مختلف سرب و کادمیوم (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) به صورت تک عنصری در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH برابر ۶ انجام شد. ۰/۱ گرم از نمونه دیاتومیت در داخل ۱۲ لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی لیتر از محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین شده در محلول زمینه نیترات سدیم افزوده شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد شیک شدند. پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها در دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه محلول رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ جدا شد و غلظت سرب و کادمیوم در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300 AA) اندازه گیری شد. ویژگی‌های جذب عناصر ذکر شده در جاذب‌های مورد مطالعه با استفاده از مدل‌های جذب سطحی فروندلیچ،

تشکیل شده است و شامل درصد کمی از اکسیدهای آلومینیوم، آهن، منیزیم، سدیم، پتاسیم و کلسیم می‌باشند. الگوی XRD جاذب‌ها در شکل ۱ آورده شده است، پیک‌ها در محدوده 2θ $^{\circ}$ ۲۱/۸ و $^{\circ}$ ۳۵/۸۲ می‌تواند بعلت حضور SiO_2 بشکل کریستوبالیت باشد، شدت این پیک‌ها در دیاتومیت فرانسه بیشتر از دیاتومیت ایران است، احتمالاً مقدار کریستوبالیت در دیاتومیت فرانسه بیشتر باشد. بعلاوه پیک‌ها در محدوده 2θ $^{\circ}$ ۱۹/۷۶ و $^{\circ}$ ۲۶/۵۶ مربوط به SiO_2 به شکل کوارتز می‌باشد، با توجه به شدت نسبی این پیک‌ها SiO_2 به شکل کوارتز در دیاتومیت ایران بیشتر از دیاتومیت فرانسه است. کانی‌های کریستوبالیت و کوارتز پلی مورف‌های سیلیکا هستند. الگوی XRD دیاتومیت در شکل ۱ شباهت زیادی با الگوی گزارش شده برای دیاتومیتی از چین دارد (Sheng *et al.*, 2009). برخی محققان دیگر گزارش کردند که بیشترین جزء ترکیبی دیاتومیت‌ها، اوپال ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (۲۰) در محدوده ۲۲ تا ۳۳ می‌باشد (Li *et al.*, 2007).

جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه‌های دیاتومیت

اجزای ترکیب دیاتومیت‌ها	ایران (%)	فرانسه (%)
SiO_2	۷۳/۲	۹۳/۲
Al_2O_3	۱۰/۶	۰/۹
Fe_2O_3	۱/۵	۰/۴
MgO	۱/۵	۰/۴
Na_2O	۱/۰	۱/۴
K_2O	۰/۵	۰/۱
CaO	۱/۳	۳/۵

R: ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ، T: دما (K)، C_e : غلظت تعادلی (mol L^{-1})، طبق این مدل تغییرات $\ln q_e$ در مقابل ε^2 نمودارهایی کشیده 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 (Curses and Bayrakceke, 1995):

(رابطه ۸) ؟؟؟؟؟

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{1}{q_m} * q_e \quad (\text{رابطه ۹})$$

K_E : ثابت جذب ایلوویج (Lmol^{-1})، q_m : حداکثر ظرفیت جذب ایلوویج (mol g^{-1})، پارامترهای q_e و C_e همان تعاریف معادله دوبینین-رادشکوچ را دارند. انرژی آزاد گیبس (ΔG_r) برای فرایند جذب روی از طریق رابطه ۱۰ تعیین شد.

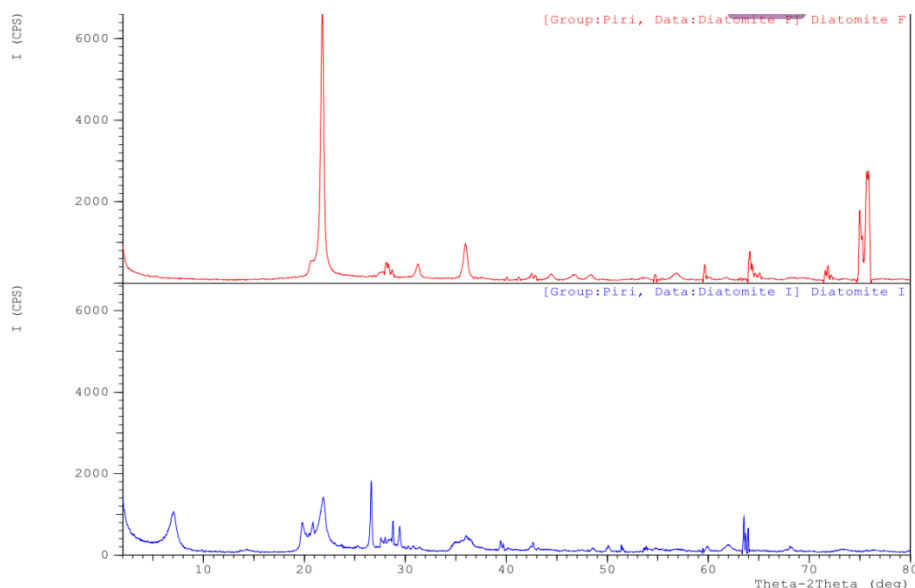
$$\Delta G_r = -RT \ln K_L \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

R و T: مشابه معادله فوق، K_L : ضریب معادله لانگمویر می‌باشد. 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.

نتایج و بحث

ویژگی‌های دیاتومیت

نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های دیاتومیت با استفاده از طیف-نگار فلورسانس پرتوایکس (XRF) در جدول ۱ نشان داده شده است. بیشترین ترکیب این جاذب‌ها از اکسید سیلیس (SiO_2)

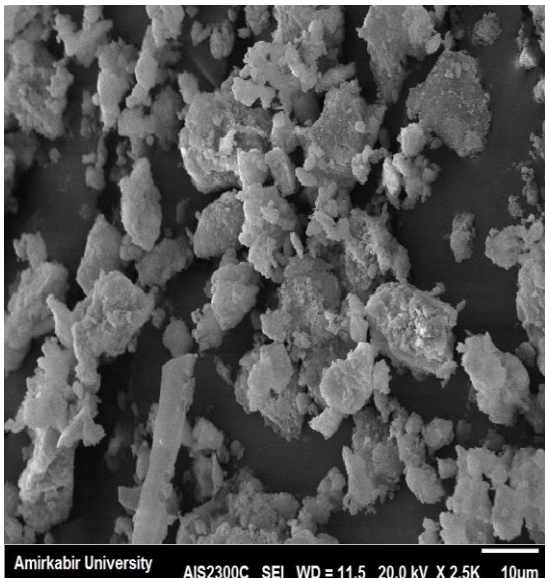


شکل ۱. الگوی XRD دیاتومیت ایران (I) و دیاتومیت فرانسه (F)

بیوپلیمر دیاتومیت از رسوب اسکلت جلبک‌های تک سلولی به نام دیاتوم با بیش از ۱۰۰۰۰ گونه مختلف تشکیل شده است، هریک از گونه‌ها دارای شکل‌هایی مجزا و اندازه‌هایی کمتر از ۵ میکرون و بیشتر از ۱۰۰ میکرون هستند. بسیاری از گونه‌های دیاتومه به مناطقی با pH، شوری و مواد غذایی خاص محدود می‌شوند (Selim et al., 2010). (Khraisheh et al., 2004) در بررسی تأثیر دیاتومیت از منابع اردن برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده مورفولوژی سطح دیاتومیت را بیضی (pennate) و گرد (centric) گزارش کردند.

مساحت سطح دیاتومیت ایران و فرانسه با استفاده از روش Sears به ترتیب ۵۵ و ۲۳ ($m^2 g^{-1}$) تعیین شد. اگرچه این روش بیشتر برای مواد خالص سیلیکاته استفاده می‌شود ولی برای موادی که حاوی سیلیکای زیادی باشند کاربرد دارد (Caliskan et al., 2011). مورفولوژی سطح ذرات دیاتومیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) در شکل ۲ نشان داده شده است، در دیاتومیت فرانسه دیاتومه‌هایی با اسکلت خارجی به شکل گرد (centric) و سیلندری (cylinder-shape) غالب هستند. ولی در دیاتومیت ایرانی دیاتوم‌های با اسکلت خارجی به شکل بیضی (pennate) و گرد (centric) غالب می‌باشند.

دیاتومیت ایران



دیاتومیت فرانسه



شکل ۲. تصاویر SEM دیاتومیت ایران و دیاتومیت فرانسه

جذب سرب و کادمیوم در دیاتومیت ایران نسبت به دیاتومیت فرانسه بیشتر می‌باشد و مقایسه مقدار جذب دو فلز نشان داد که هر دو جذب مورد مطالعه مقدار جذب کادمیوم کمتری نسبت به سرب داشته‌اند (شکل ۳). میزان جذب کاتیون‌ها در برابر جذب‌ها یکسان نیست، ویژگی‌هایی از قبیل شعاع یونی فلز، وزن اتمی، الکترونگاتیوی، ثابت هیدرولیز و نرمی، بر کارایی جذب موثرند و با افزایش آن‌ها میزان جذب افزایش می‌یابد (Sengil and Ozacar, 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). (Khraisheh et al., 2004) در بررسی جذب کادمیوم، مس و سرب به وسیله دیاتومیت از معادن اردن به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت میزان جذب فلزات توسط این

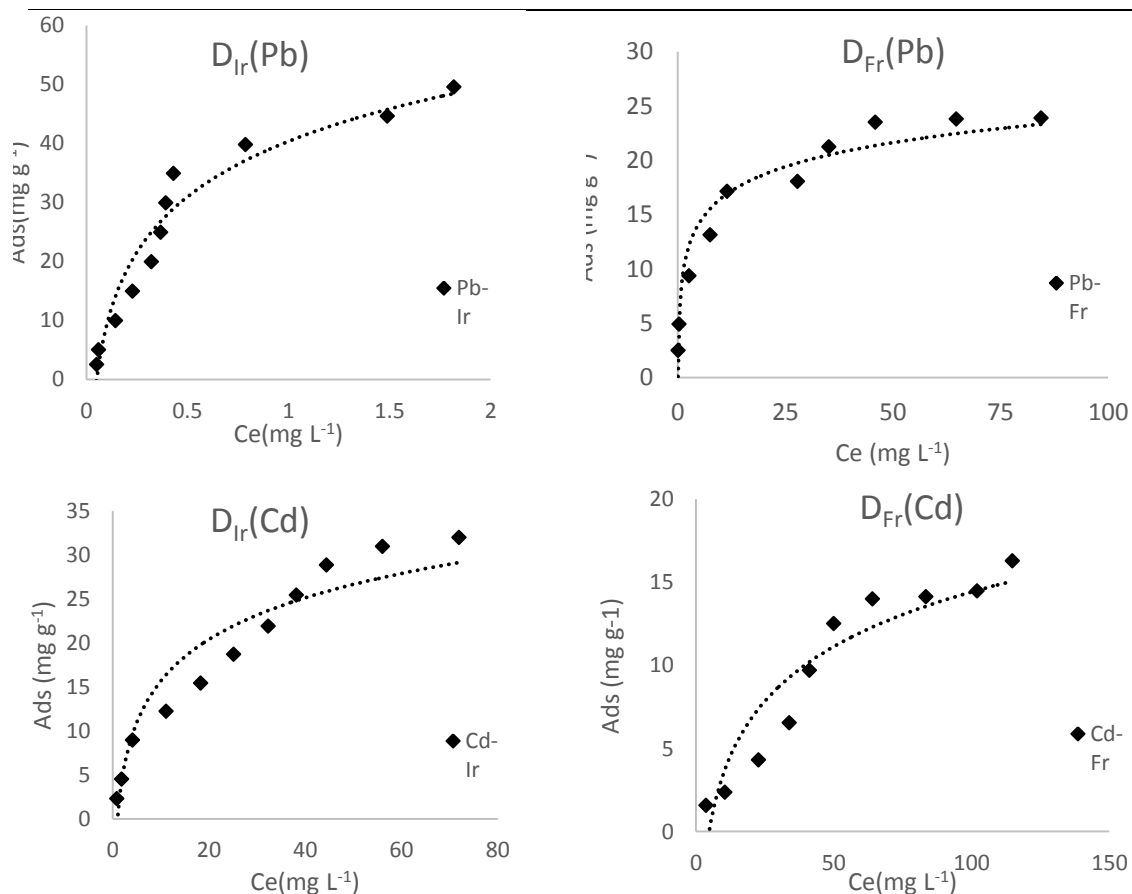
میزان CEC دیاتومیت ایران و فرانسه به ترتیب ۸۰ و ۱۵ ($cmol kg^{-1}$) به دست آمد. مکانیسم اصلی جذب، در حذف کاتیون‌ها به وسیله دیاتومیت در تبادل کاتیون‌های قابل تبادل مانند Ca, Mg, K, Na دخیل می‌باشد (Nenadović et al., 2015). محققان مقادیر متفاوت CEC برای دیاتومیت از معادن دیاتومیت مناطق مختلف گزارش کردند، بطوریکه در بررسی حذف سزیم با استفاده از دیاتومیت از معدن سربیا میزان CEC را ۵۰ ($cmol kg^{-1}$) گزارش کردند (Nenadović et al., 2015). Angin et al (2011) در بررسی تأثیر دیاتومیت از معدن ترکیه بر رشد توت فرنگی مقدار CEC دیاتومیت را ($cmol kg^{-1}$) ۲۲/۲۱ بدست آوردند.

جذب کادمیوم و سرب به وسیله جذب‌ها

جذب سرب و کادمیوم توسط دیاتومیت ایران و دیاتومیت فرانسه در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، میزان

ضریب q_{max} ($mg\ g^{-1}$) همدمای لانگمویر، بیان کننده بیشترین مقدار جذب تک لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب سرب به وسیله دیاتومیت‌های ایران و فرانسه به ترتیب $۶۵/۸$ و $۴۱/۲$ ($mg\ g^{-1}$) و مقدار q_{max} برای جذب کادمیوم به وسیله جاذب‌های ذکر شده به ترتیب $۴۷/۳$ و $۳۵/۵$ ($mg\ g^{-1}$) بدست آمد. مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر (K_L) در جذب کادمیوم در حضور دیاتومیت ایران و فرانسه به ترتیب $۰/۰۳$ و $۰/۰۱$ ($L\ mg^{-1}$) و مقادیر K_L برای جذب سرب در حضور جاذب‌های یاد شده به ترتیب $۱/۷$ و $۰/۰۳$ ($L\ mg^{-1}$) تعیین شد (جدول ۲). فاکتور جداسازی (R_L) بین $۰/۳۶-۰/۰۰$ به دست آمد، که نشان دهنده جذب مطلوب سرب و کادمیوم بر روی جاذب‌های بررسی شده است.

جاذب افزایش می‌یابد و میزان جذب سرب بیشتر از کادمیوم بدست آمد بطوریکه میزان q_{max} را برای فلزات سرب، مس و کادمیوم به ترتیب $۲۴/۹$ ، $۲۷/۶$ و $۱۶/۱$ ($mg\ g^{-1}$) بدست آمد و این محققان جذب بیشتر سرب در مقایسه با کادمیوم را به بیشتر بودن الکترون‌گاتیوی و شعاع اتمی سرب نسبت دادند. براساس مدل‌های ایزوترمی، داده‌های بدست آمده از آزمایش با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوینین-رادشکوچ و ایلوویج برازش داده شدند و در جدول ۲ ضریب تعیین و پارامترهای مدل‌های یاد شده آورده شده است. مدل لانگمویر نسبت به مدل‌های دیگر برازش بهتری یافت ($۰/۸۹-R^2$). به ترتیب مدل لانگمویر < فروندلیچ < تمکین < دوینین-رادشکوچ < ایلوویج برازش بهتری با داده‌های آزمایش نشان دادند (جدول ۲).



شکل ۳. جذب کادمیوم و سرب به وسیله دیاتومیت ایران (D_{Ir}) و دیاتومیت فرانسه (D_{Fr})

فرانسه به ترتیب $۷/۶$ و $۰/۷۶$ ($mg^{(1-1/n)}L^{1/n}\ kg^{-1}$) محاسبه شد. ثابت ($1/n$) فروندلیچ برای جذب کادمیوم به وسیله دیاتومیت ایران و فرانسه به ترتیب $۰/۵۶$ و $۰/۶۷$ و برای جذب سرب در حضور جاذب‌ها به ترتیب $۰/۴۹$ و $۰/۲۶$ به دست آمد، بیانگر

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 سرب و کادمیوم در حضور دیاتومیت ایران به ترتیب $۳۹/۱$ و $۳/۳$ ($mg^{(1-1/n)}L^{1/n}\ kg^{-1}$) و در حضور دیاتومیت

غلظت تعادلی واحد می‌باشد، این پارامتر برای جذب کادمیوم با دیاتومیت ایران و فرانسه به ترتیب ۲۴/۱- و ۳/۷- و برای جذب سرب به ترتیب ۴۰/۳ و ۱۵/۳ بدست آمد. Bilgin و Tulun (2015) برای حذف سرب از آب به وسیله دیاتومیتی مربوط به معدنی در ترکیه، مقدار ضریب q_{max} مدل لانگمویر برای سرب ($mg\ g^{-1}$) ۵۴/۴ گزارش کردند. Miretzky *et al* (2011) ثابت q_{max} مدل لانگمویر را $41/2\ (mg\ g^{-1})$ برای جذب کادمیوم در حضور دیاتومیت از معادن مکزیک در شرایط $pH=7$ و $T=25^{\circ}$ گزارش کردند. Salman *et al* (2015) گزارش کردند میزان جذب سرب به وسیله دیاتومیت با افزایش pH از ۲ تا ۴ افزایش می‌یابد ولی در $pH>4$ جذب سرب به دلیل رسوب و هیدرولیز شدن کاهش و حداکثر جذب سرب را $26\ (mg\ g^{-1})$ بدست آوردند. Ibrahim *et al* (2012) در حذف فلزات سنگین کادمیوم، سرب، روی، مس و نیکل به وسیله دیاتومیت به عنوان جاذب گزارش کردند تمایل جذب فلزات بر روی دیاتومیت $Ni(29\%)<Cu(30\%)<Zn(40\%)<Cd(55\%)<Pb(74\%)$ می‌باشد.

تمایل بیشتر دیاتومیت ایران به جذب سرب و کادمیوم در مقایسه با دیاتومیت فرانسه است. همچنین مقدار $1/n$ کمتر از ۱ (یا n بین ۱ تا ۱۰) نشان دهنده جذب مطلوب و سودمند است (Naiya *et al.*, 2008). Essington (2004) معتقد است که ثابت $1/n$ می‌تواند ناهمگنی سطح جذب کننده را نشان دهد، به طوری که هر چه این نسبت به سمت صفر گرایش یابد ناهمگنی و تنوع مکان‌های جذب افزایش می‌یابد و با نزدیک شدن آن به سمت ۱، سطح جذب کننده همگن‌تر خواهد شد. در مقابل، چنانچه این نسبت معادل واحد باشد معادله فروندلیچ به همدمای خطی تبدیل می‌شود و نشان دهنده همگن بودن مکان‌های جذب در سطح است و با افزایش غلظت آلاینده میزان جذب به صورت خطی افزایش می‌یابد. مقدار ضریب تمکین K_T (شیب نمودار) برای جذب کادمیوم در حضور دیاتومیت ایران و فرانسه به ترتیب ۱۳/۵ و ۴/۴ و برای جذب سرب به وسیله جاذب های مورد مطالعه به ترتیب ۱۳/۵ و ۱/۶ بدست آمد. پارامتر A عرض از مبدأ معادله تمکین و بیانگر میزان جذب در

جدول ۲. پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوینین - رادشکوویچ و ایلوویچ

دیاتومیت فرانسه		دیاتومیت ایران		معادلات
Pb	Cd	Pb	Cd	
۴۱/۲	۳۵/۵	۶۵/۸	۴۷/۳	$q_{max}\ (mg\ g^{-1})$
۰/۰۳	۰/۰۱	۱/۷۱	۰/۰۳	$K_L\ (L\ mg^{-1})$ لانگمویر
۰/۱۶	۰/۳۶	۰/۰۰۲	۰/۱۴	R_L
۰/۸۹	۰/۸۹	۰/۹۵	۰/۹۹	R^2
۷/۶	۰/۷۶	۳۹/۱	۳/۳	$K_F\ (mg^{(1-1/n)}L^{1/n}kg^{-1})$
۰/۲۶	۰/۶۷	۰/۴۹	۰/۵۶	$1/n$ فروندلیچ
۰/۸۱	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۸	R^2
۱۵/۳	-۳/۷	۴۰/۳	-۲۴/۱	A
۱/۶	۴/۴	۱۳/۵	۱۳/۵	K_T تمکین
۰/۸۰	۰/۹۳	۰/۹۵	۰/۹۸	R^2
-۰/۰۱	-۰/۰۴	-۰/۰۱	-۰/۰۱	B
۱۰۸/۸	۱۳۴/۸	۱۲۴۷/۹	۲۶۲/۲	$q\ m\ (mol\ g^{-1})$ دوینین-رادشکوویچ
۹/۳	۳/۷	۷/۰	۵/۳	E
۰/۹۷	۰/۸۳	۰/۹۴	۰/۹۷	R^2
۸/۶	۰/۰۰	۱/۱	۰/۱۶	$K_E\ (L\ mg^{-1})$
۴/۷	۳۱/۸	۵۹/۹	۱۷/۳	$q\ m\ (mg\ g^{-1})$ ایلوویچ
۰/۹۰	۰/۲۶	۰/۳۶	۰/۹۰	R^2

هر دو دیاتومیت‌های ایرانی و فرانسوی منفی بوده، بیانگر این است که فرایند جذب سرب و کادمیوم بر روی جاذب‌های ذکر شده بصورت خود بخودی و فیزیکی است، زیرا مقادیر ΔG_f بین ۰ تا -20 (KJ mol^{-1}) بیانگر جذب فیزیکی می‌باشد (Alao et al., 2014). برخی محققان در بررسی جذب روی به وسیله دیاتومیتی از معدن ترکیه گزارش کردند که جذب روی در حضور دیاتومیت فرایندی گرماده و به وسیله جذب فیزیکی و خود بخودی کنترل می‌شود (Caliskan et al., 2011).

جدول ۳. انرژی آزاد گیبس واکنش ($\Delta G_f \text{ KJ mol}^{-1}$) جذب سرب و کادمیوم در دیاتومیت ایران و فرانسه

دیاتومیت	$\Delta G_f, \text{ Cd}$	$\Delta G_f, \text{ Pb}$
ایران	-۲/۵۵	-۳/۵۵
فرانسه	-۲/۲۸	-۲/۵۵

نتیجه گیری کلی

هر دو جاذب (دیاتومیت ایران و دیاتومیت فرانسه) توانایی زیادی در جذب سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی داشتند. در دیاتومیت ایران پارامترهای ظرفیت جذب (A, K_F, q_{max}) و شدت جذب ($K_T, K_L, 1/n$) در مقایسه با دیاتومیت فرانسه برای جذب سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی بیشتر بود. بنابراین دیاتومیت ایران نسبت به دیاتومیت فرانسه در حذف کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی جاذب نسبتاً بهتری است. حداکثر ظرفیت جذب سرب در حضور دیاتومیت ایران (mg g^{-1}) ۶۵ و در حضور دیاتومیت فرانسه (mg g^{-1}) ۴۱ به دست آمد و مقدار این پارامتر برای جذب کادمیوم برای هر دو جاذب به ترتیب ۴۷ و (mg g^{-1}) ۳۵ تعیین شد. ظرفیت جذب هر دو جاذب برای جذب سرب بیشتر از کادمیوم بود، سرب احتمالاً به علت اندازه مناسب و انرژی هیدراسیون کمتر با تمایل بیشتری جذب می‌شود. نتایج متوسط انرژی جذب سرب و کادمیوم با استفاده از معادله دوبینین-رادشکوویچ و پارامتر ترمودینامیکی (ΔG_f) نشان داد که جذب کادمیوم و سرب از فرایند فیزیکی و خودبخودی پیروی می‌کند. در این مطالعه داده‌های آزمایشی با مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین-رادشکوویچ و ایلوویچ برازش داده شدند و به ترتیب مدل لانگمویر < فروندلیچ < تمکین < دوبینین-رادشکوویچ < ایلوویچ برازش بهتری با داده‌های آزمایشی نشان دادند. نتایج این تحقیق نشان داد که دیاتومیت می‌تواند در اصلاح پساب‌های صنعتی و جلوگیری از انتقال آلاینده‌های سرب و کادمیوم به آب‌های زیرزمینی استفاده شود.

با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ اطلاعاتی مربوط به نوع جذب بدست نمی‌آید برای یافتن نوع جذب، از ایزوترم‌های دوبینین-رادشکوویچ استفاده می‌شود (Malik et al., 2005). در همدمای دوبینین-رادشکوویچ اگر مقدار انرژی جذب (E) بر حسب KJ mol^{-1} کمتر از ۸ باشد جذب از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف واندروالسی و اگر در محدوده ۸ تا ۱۶ باشد طبق ایزوترم دوبینین-رادشکوویچ، جذب یون فلزی توسط جاذب با مکانیسم تبادل یون صورت می‌گیرد (Malik et al., 2005). نتایج بدست آمده بیانگر این است که جذب عناصر کادمیوم ($E=5/3$) و سرب ($E=3/7$) به وسیله دیاتومیت ایرانی از نوع فیزیکی است، ولی در حضور دیاتومیت فرانسه جذب سرب با مکانیسم تبادل ($E=9/3$) کنترل می‌شود و جذب کادمیوم از نوع فیزیکی می‌باشد ($E=7/0$). Sheng et al. (2009) در بررسی جذب سرب بر روی دیاتومیت از معدن چین گزارش کردند که در $\text{pH} < 7$ جذب سرب بر روی دیاتومیت فرایند فیزیکی و خودبخودی می‌باشد ولی در pH های زیاد جذب سرب به وسیله جذب شیمیایی کنترل می‌شود. معادله ایلوویچ بر اساس یک اصل سینتیکی فرض شده است و مکانهای جذب بصورت نمایی با افزایش جذب افزایش می‌یابد، که به معنی جذب چند لایه می‌باشد. مقادیر حداکثر ظرفیت جذب در این معادله کمتر از مقادیر حداکثر ظرفیت جذب بدست آمده از سایر معادلات است. این بدان معنی است که فرضیه افزایش نمایی مکانهای جذبی که دلالت بر جذب چند لایه است در محدوده غلظت‌های مورد مطالعه در این آزمایش مطابقت ندارد (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007). بنابراین در این تحقیق مدل ایلوویچ نمی‌تواند جذب سرب و کادمیوم را بر روی دیاتومیت ایران و دیاتومیت فرانسه توصیف کند

پارامتر ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG_f)

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 منعکس کننده امکان‌پذیری و خود بخودی بودن فرایندها، گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش و تغییرات آنتروپی در طی عمل جذب است. نتایج بررسی پارامتر ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG_f) جذب سرب و کادمیوم بر روی دیاتومیت‌ها در جدول ۳ گزارش شده است. مقادیر منفی (ΔG_f) نشان می‌دهد که واکنش جذب بصورت خودبخودی انجام می‌گیرد (Curses, 1995). در جدول ۳ ملاحظه می‌شود پارامتر ΔG_f در هر دو عنصر سرب و کادمیوم در دمای ۲۹۸ کلوین (۲۵ درجه سانتی‌گراد) بر روی

REFERENCES

- Aishah Zarime N., Wan Zuhairi W.Y. and Krishna S. (2014). Adsorption of nickel and zinc by residual soils. *American Journal of Environmental Sciences*, (4), 526-532.
- Alao, O., Ajaelu Chijioke, J and Ayeni, O. (2014). International science congress association kinetics, Equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of zinc (ii) ions on carica papaya root powder. *Journal of Chemical Sciences*, Vol, 4(11), 32-38.
- 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.
- Angin, I., Kose, M and Aslantas, R. (2011). Effect of diatomite on growth of strawberry . *Pakistan Journal of Botany*, 43(1), 573-577, 2011.
- Aytas, S., Akyil, S., Aslani, M.A.A. and Aytekin, U. (1999). Removal of uranium from aqueous solution by diatomite (Kieselguhr). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 240, 973-976.
- 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., Alacabey, I. Adsorption of zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. (2011). *Journal of Hazardous Materials*, 193, 27-36.
- Chen, H. and Wang, A.Q. (2007). Kinetic and Isothermal Studies of Lead Ion Adsorption onto Palygorskite Clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307, 309-316.
- 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.
- Curses, A. and Bayrakceken, S. (1995). Adsorption of CTAB a lignite-aqueous solution interface. *Fuel process*, (45), 75-84.
- 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.
- Dang, V.B., Doan, H.D., Dang-Vu, T. and Lohi, A. (2009). Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*, 1100(1), 211- 219.
- Davis, T.A., Volesky, B., and Vieira, R. H. S. F. (2000). Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 34 (17), 4270-4278.
- Dermentzis, K., Christoforidis, A. and Valsamidou, E. (2011). Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *International journal of environmental sciences*, Volume 1, 697-510.
- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., feki, M., 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.
- Eren, E., Afsin, B. and Onal, Y. (2009). Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 677-685.
- Essington ME (2004) 'Soil and Water Chemistry: An Integrative Approaches.' (CRC press LLC: Florida).
- Guru, M., Venedik, D., Murathan. (2008). Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 318-23.
- Franus, M., Bandura, L. (2014), Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Glauconite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23 (3A), 825-839.
- 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.
- 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.
- Hossam, E. G. M. M. (2010). Diatomite: Its characterization, modifications and application. *Asia Journal of Materials Science*, 2(3), 121-136.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211, 317-31.
- Ibrahim, S.S., Ibrahim, H.S., Ammar, N., Abdel Ghafar, H.H., Jamil, T.S. and Farahat, M. (2012). Applicability of Egyptian diatomite for uptake of heavy metals. *Desalination and Water Treatment*, 1-8.
- Li, X.W., Li, X.X. and Wang, G.C. (2007). Surface modification of diatomite using polyaniline. *Materials Chemistry and Physics*, 102, 140-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.014>.
- Liang, X.F., Xu, Y.M., Wang, L., Sun, Y.B., Lin, D.S., Sun, Y., Qin, X. and Wan, Q. (2013) Sorption of Pb²⁺ on mercapto functionalized sepiolite. *Chemosphere*, 90, 548-555.
- 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.
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Vassiliou, A. A. and Lazaridis, N. K. (2011). Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 577-585.
- 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.
- Michell, P.B. and Atkinson, K. (1991). The novel use ion exchange material as an aid to reclaiming derelict mining land. *Minerals Engineering*, 4, 1091-1113.
- Miretzky, P., Munoz, C. and Cantoral-Uriza, E. (2011). Cd²⁺ adsorption on alkaline-pretreated diatomaceous earth: equilibrium and thermodynamic studies. *Environmental Chemistry Letters*, 9, 55-63.
- Moodley, K., Singh, R., Musapatika, E., Onyango, M. and Ochieng, A. (2010). Removal of nickel from wastewater using an agricultural adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 37(1), 45-53.
- 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.
- Nenadović, S., Kljajević, Lj., Marković, S., Omerašević, M., Jovanović, U., Andrić, V., Vukanac, I. (2015). Natural Diatomite (Rudovci, Serbia) as Adsorbent for Removal Cs from Radioactive Waste Liquids. *Science of Sintering*, 47, 299-309.
- Riahi, F. Lead, Chromium and Cadmium Removal from Contaminated Water Using Phosphate Sorbents. (2009). *The Water and Sewage Journal*, 2, 46-50. (In Farsi)
- Salman, T., Temel, F.A., Turan, N.G. and Ardali Y. (2015). Adsorption of lead (II) ions onto diatomite from aqueous solutions: mechanism, isotherm and kinetic studies. *Global Nest Journal*, 17, 1-11.
- Selim, A.Q., El-Midany, A.A. and Ibrahim, S.S. (2010). Microscopic evaluation of diatomite for advanced applications: Case study. *Science, Technology, Applications and Education*, 2174-2181.
- 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.
- Shawabkeh, R. (1998). Synthesis of novel activated carbon from pecan shell and application to the adsorption of methylene blue, copper, and strantium from aqueous solutions. *Ph.D. Dissertation, New Mexico State University, Las Cruces*.
- 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
- Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M. and Du, S. (2009). Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1-6.
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F. and Najafi, B. (2006). Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65, 2178-2184.
- Thomas, G. W. (1982). Exchangeable cations. pp 159-164. In: Page, A. L. et al. (Eds). *Methods of Soil Analysis*, ASA, SSSA, Madison, WI.
- Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger I. and Dumitriu, D. (2003). Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water, Air, and Soil Pollution*, 142(1-4), 73-357.
- 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.
- Yaacoubi, H., Zidani, O., Mouflih, M., Gourai, M. and Sebti, S. (2014). Removal Cadmium from water using natural phosphatas as adsorbent. *Procedia Engineering*, 83: 386-393.
- Yavuz, O., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I. and Ziyadanogullari, R. (2007). Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish Journal of Environ*, 16(3), 467-471.
- Zhaolum, W., Yuxiang, Y., Xuping, Q., Jianbo, Z., Yaru, C and Linxi, N. (2005). Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. Application to printing and dyeing waste water. *Environmental Chemistry Letters*, 3, 33-37.